ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

UNIVERSITY OF HAWAII
MAR 19 '65

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT UND F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

76. BAND, 3.–5. (SCHLUSS-) HEFT
MIT 61 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN IM MAI 1947)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1947

Mh. Chem.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse
Sitzungstage: 17. IV., 29. V., 12. u. 26. VI., 9. u. 23. X., 6. u. 20. XI., 11. XII.

Monatshefte für Chemie

1. Für alle mit der Zeitschrift zusammenhängenden Fragen besteht innerhalb der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse die „Kommission für die Monatshefte für Chemie".

2. Die Zeitschrift erscheint bis auf weiteres in einzeln berechneten Heften; je 5 bis 6 Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und nach den entstandenen Herstellungskosten. Für Lieferungen in das Ausland gelten Auslandspreise.

3. Für die Aufnahme kommen ausschließlich Originalarbeiten in Betracht, deren Umfang 20 Seiten nicht übersteigt. Es wird empfohlen, jedem Manuskript normalen Umfanges eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Druckzeilen) beizufügen (vgl. 5.). Jede Arbeit hat eine Angabe über das Institut, aus dem sie stammt oder die Anschrift des Verfassers zu enthalten. Abhandlungen polemischen Inhalts werden nur aufgenommen, wenn sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

4. Der Text soll so knapp wie nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen usw. sind auf das Nötigste zu beschränken; Formeln sind möglichst raumsparend zu schreiben. In Fällen, wo ein Rückgriff auf umfangreiches Belegmaterial auf die Dauer gesichert werden soll, kann der Verfasser dieses Material — vorteilhaft in mehrfacher Ausfertigung — bei der Akademiekanzlei, Wien I/1, Universitätsplatz 2, hinterlegen; von dort kann es Interessenten zur Einsicht freigegeben oder für begrenzte Frist leihweise zur Verfügung gestellt werden. Hierüber wird in den Monatsheften erscheinenden gekürzten Arbeit ein Vermerk angebracht.

5. Manuskripte für die Monatshefte sind an die Schriftleitung, Herrn Priv.-Doz. Dr. F. Galinovsky, Wien IX/71, Währingerstraße 38 (Tel. A 10-4-50) einzusenden. Die Schriftleitung bestätigt dem Einsender den Tag des Posteinganges. Die Herausgeber legen die von ihnen als geeignet befundenen Manuskripte in der jeweils nächsten Sitzung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse vor. Hierüber erscheint eine Mitteilung (falls laut Ziffer 3 der Text für eine kurze Zusammenfassung eingereicht wurde, unter deren Beifügung) im „Anzeiger der Mathematisch-Naturwissenschaft-

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Inhaltsverzeichnis

76. Band / 3.—5. (Schluß-) Heft

Seite

Kratzl, K. und **Ch. Bleckmann.** Über die Bromierung von Ligninsulfosäure und ihrer Modellsubstanzen 185

Herz, E., K. W. F. Kohlrausch und **R. Vogel.** Studien zum Raman-Effekt. Mitt. 170. Benzolderivate XXVII. 200

Kohlrausch, K. W. F. Studien zum Raman-Effekt. Mitt. 171. Benzolderivate XXVIII. 215

Kohlrausch, K. W. F. Studien zum Raman-Effekt. Mitt 172. Benzolderivate XXIX. 231

Kohlrausch, K. W. F. Studien zum Raman-Effekt. Mitt. 173. Benzolderivate XXX. 249

Ruess, G. Über die Struktur des Glanzkohlenstoffs 253

Kratky, O. und **W. Worthmann.** Über die Bestimmbarkeit der Konfiguration gelöster organischer Moleküle durch interferometrische Vermessung mit Röntgenstrahlen 263

Breitenbach, J. W. und **H. P. Frank.** Über Quellungsgleichgewichte von Polystyrol in binären Flüssigkeitsgemischen 282

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Über die Bromierung von Ligninsulfosäure und ihrer Modellsubstanzen.

Von

K. Kratzl und **Ch. Bleckmann.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien, Organische Abteilung und Abteilung für Chemie des Holzes.

(Eingelangt am 2. Jan. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jan. 1946.)

Über die Halogenierung der Ligninsulfosäure ist bis jetzt sehr wenig bekannt. Halogenierungs-, insbesondere Chlorierungsprodukte haben zwar technische Verwendung gefunden,[1] doch scheinen sie keinen wesentlichen Fortschritt zu bedeuten. Der Versuch, solche durch Chlorierung von Sulfitablauge unter verschiedenen Bedingungen hergestellte Produkte für Gerbstoffzwecke zu verwenden, wird in zahlreichen Patenten beschrieben. Über die wissenschaftliche Seite des Problems der Ligninsulfosäurehalogenierung ist die Literatur noch spärlicher, man begnügte sich meist mit analytischen Untersuchungen, bzw. mit der Aufstellung von mehr oder minder gut reproduzierbaren Summenformeln.[2]

Über die Halogenierung von Ligninpräparaten liegen eingehendere Arbeiten vor, doch kam man auch hier nicht sehr weit über analytische Untersuchungen hinaus.[3]

---

[1] F. P. 533884 (1922), Chem. Zbl. **1922 IV**, 978; F. P. 542027 (1923), Chem. Zbl. **1924 I**, 2659; D. R. P. 389470 (1924), Chem. Zbl. **1924 II**, 133; D. R. P. 397604 (1924), Chem. Zbl. **1924 II**, 1547; D. R. P. 401871 (1924), Chem. Zbl. **1925 I**, 318; D. R. P. 419815 (1925), Chem. Zbl. **1926 I**, 1741; D. R. P. 402997 (1924), Chem. Zbl. **1925 I**, 318; D. R. P. 479909 (1929), Chem. Zbl. **1930 I**, 1420; A. P. 2130550 (1938), Chem. Zbl. **1939 I**, 1307; D. R. P. 682591 (1939), Chem. Zbl. **1940 I**, 166.

[2] *B. Tollens* und *I. B. Lindsey*, Liebigs Ann. Chem. **267**, 362 (1892). — *H. Krause*, Chem. Industrie **29**, 217 (1906). — *C. Doree* und *L. Hall*, J. Soc. chem. Ind. London **43**, 257 (1924); Chem. Zbl. **1924 I**, 1787. — *A. W. Karatejew*, Chem. Zbl. **1940 II**, 2617. — Vgl. *R. S. Hilpert*, Hauptversammlungsbericht d. Verbandes d. Zellstoff- u. Papierchemiker u. Ingenieure **1925**, S. 41.

[3] *W. G. Powell* und *H. Whittaker*, J. chem. Soc. London **125**, 375 (1924); **127**, 122 (1925). — *B. Rassow* und *P. Zickmann*, J. prakt. Chem. **123**, 189

Die Halogenierung eines verschieden hochmolekularen, aus einander ähnlichen Phenylpropanbausteinen zusammengesetzten organischen Moleküls, welches mit zahlreichen reaktionsfähigen Stellen versehen ist, wie phenolisches und alkoholisches Hydroxyl, Aldehyd- oder Ketogruppen, Sulfogruppen und schließlich Ätherbindungen, setzt der konstitutionsmäßigen Erfassung der Halogenierungsprodukte scheinbar unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen. Besonders, wenn man sich nicht nur die hierbei auftretenden Substitutionsvorgänge, sondern auch die vielleicht ebenso wichtigen Oxydations- bzw. die hydrolytischen Abbaureaktionen vor Augen hält. Hierzu kommt noch die an sich große Kondensationsfähigkeit der Ligninsulfosäure bei Behandlung mit Halogenwasserstoffsäuren.

Trotz all dieser Bedenken schien das Ziel dieser Arbeit, einerseits durch Einführung von Brom in das Ligninsulfosäuremolekül und Abbau oder sonstige Aufarbeitung der Bromierungsprodukte zu bromhältigen, definierten Substanzen zu gelangen, anderseits durch Feststellung der Konstitution dieser Stoffe, insbesondere der Stelle des Bromeintritts zu wertvollen Rückschlüssen über das Verknüpfungsprinzip und auch über die Stellung der Sulfogruppe zu gelangen, erreichbar zu sein.

Als Voraussetzung hierfür sind anzusehen: 1. Ein definiertes Ausgangsprodukt. 2. Ein möglichst schonender Halogenierungsvorgang. 3. Die Vervollkommnung der Aufarbeitungstechnik, bzw. die konstitutionsmäßige Festlegung von Halogenierungsprodukten fettaromatischer Sulfosäuren.

Von diesen drei Punkten ist nur der erste in der Literatur behandelt. Wir verwendeten eine nach *K. Freudenberg*[4] mit Chinolin gefällte Ligninsulfosäure aus technischer Schlempe, die wir nach Entfernen der Base durch Umfällen aus Alkohol reinigten. Die Säure war stickstofffrei und gab einigermaßen reproduzierbare analytische Daten. Die schwere Reproduzierbarkeit eines Ligninsulfosäurepräparats ist wegen dauernder Veränderungen, die in der Sulfitablauge vor sich gehen, eine in der

---

(1929). — *K. Freudenberg, W. Beltz* und *Chr. Niemann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1554 (1929). — *H. Hibbert* und *C. A. Sankey*, Canad. J. Res. **4**, 110 (1931); Chem. Zbl. **1931 I**, 3554. — *E. E. Harris, E. C. Sherrard* und *R. L. Mitchell*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 889 (1934); Chem. Zbl. **1934 II**, 3502. — *A. W. Walde* und *R. M. Hixon*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2656 (1932); Chem. Zbl. **1932 I**, 1390. — *P. B. Sarkar*, Science a. Culture **2**, 553 (1937); Chem. Zbl. **1937 II**, 1819. — *H. Pauli* und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1177 (1934). — *G. V. Jansen* und *J. W. Bain*, Canad. J. Res. **15**, Sect. B, 379 (1937); Chem. Zbl. **1937 II**, 3466. — *O. A. Müller* und *F. Stalder*, Papierfabrikant **35**, 8 (1937); Chem. Zbl. **1937 I**, 2298. — *K. Kürschner* und *K. Wittenberger*, Cellulosechemie **18**, 21 (1940); Chem. Zbl. **1940 II**, 347. — *W. Lautsch* und *G. Piazolo*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 317 (1940).

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 262 (1933).

Ligninchemie oft aufscheinende unangenehme Tatsache. Zur Erfüllung der Forderung der Punkte zwei und drei waren eingehende Studien auf dem Modellgebiet notwendig, bevor wir uns an die Halogenierung des Naturstoffes wagen konnten.

Diese Untersuchungen und ihre Anwendung auf die Ligninsulfosäure haben zu interessanten Resultaten geführt, die wir, obwohl erst am Anfang der konstitutionsmäßigen Aufklärung der Halogenierungsprodukte der Ligninsulfosäure stehend, ihrer Merkwürdigkeit wegen schon jetzt mitteilen wollen. Zur vollständigen Aufklärung der von uns gefundenen Isomeren erwies sich jedoch die Ausarbeitung eines neuen Trennungsverfahrens als notwendig, welche bereits im Gange ist, durch die Kriegsereignisse aber verzögert wurde. Diese behalten wir uns jedoch ausdrücklich vor.

Der Halogenierungsvorgang wurde zuerst an Modellsubstanzen studiert. Solche lagen in großer Zahl vor, da sowohl ihre Synthese als auch einige Reaktionsweisen Gegenstand eingehender Untersuchungen waren.[5] Vorerst war die Erfassung der mutmaßlich kernsubstituierten Abbauprodukte der halogenierten Körper notwendig, bzw. mußte das Verhalten dieser Stoffe sowie das halogenierter Phenylpropanderivate gegen die verschiedenartigen Abbaumethoden der Ligninchemie geprüft werden. Es mußten unter den verschiedenen Oxydationsbedingungen, die *W. Lautsch*[6] systematisch untersuchte, diejenige herausgesucht werden, welche unseren Anforderungen am besten entsprach. Der Abbau sollte möglichst weitgehend erfolgen, daß heißt, die Vanillinausbeute möglichst hoch sein. Anderseits durfte er nicht zu energisch vor sich gehen, da substituierte Vanilline, wie systematische Versuche ergaben, wesentlich schneller einer weiteren Reaktion, namentlich der *Cannizaro*schen, zugänglich sind als Vanillin selbst. Die sich hierbei bildenden Alkohole sind leicht oxydabel, so daß deshalb im vorhinein mit einer größeren Ausbeute an den entsprechenden Säuren zu rechnen war. Bei der Wahl der Alkalikonzentrationen war auch die Haftfestigkeit des Broms zu berücksichtigen.

Als Modell für ein halogeniertes Abbauprodukt wurde das 6-Bromvanillin gewählt, als zu oxydierendes halogeniertes Phenylpropanderivat das α-Brompropioguajacon.

---

[5] *A. v. Wacek, K. Kratzl* und *A. v. Bezard*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1348 (1942). — *A. v. Wacek* und *K. Kratzl*, Cellulosechemie **20**, 108 (1942). — *K. Kratzl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 895 (1943). — *A. v. Wacek* und *K. Kratzl*, Ber dtsch. chem. Ges. **76**, 981, 1209 (1943); **77**, 519 (1944). — *A. v. Wacek*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 85 (1944). — *K. Kratzl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 717 (1944). — *K. Kratzl* und *H. Däubner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 516 (1944).

[6] *W. Lautsch, E. Plankenhorn* und *F. Klink*, Z. angew. Chem. **53**, 450 (1940).

Die *Freudenberg*sche Abbaumethode,[7] die *A. v. Wacek* und *K. Kratzl* an zahlreichen Modellsubstanzen angewendet hatten, erwies sich beim 6-Bromvanillin als zu energisch, da nur 40% des Ausgangsproduktes unverändert zurückerhalten wurde. Der Rest wurde bis zur Oxalsäure abgebaut. Die Oxydation nach *W. Lautsch*[8] mit Lauge und Sauerstoff bei 110° ergab zwar 90% unverändertes Ausgangsprodukt, erwies sich aber als Abbaureaktion zu milde. Die günstigste Methode stellte der von *W. Lautsch* an bromierten Ligninen durchgeführte Abbau mit Kobalthydroxyd und Sauerstoff dar,[8] der bei diesen bekanntlich zu 6-Bromvanillin geführt hatte. Der Abbau von α-Brompropioguajacon ergab 50% Vanillinsäure.

Bromierung von Phenylpropansulfosäuren.

Als reproduktionsfähiger, möglichst schonender Halogenierungsvorgang schien uns die Behandlung der zu untersuchenden Substanz mit überschüssigem Brom in Chloroform unter absolutem Ausschluß von Wasser zu sein. Brom wurde gewählt, da sich dieses wesentlich leichter genau dosieren läßt als Chlor, und die größere Reaktionsfähigkeit der eingetretenen Bromatome für die spätere Konstitutionsermittlung von Bedeutung ist. Durch den Ausschluß von Wasser wird sowohl die Hydrolyse als auch die Oxydation zurückgedrängt.

Propioguajacon-α-sulfonsaures Natrium ergab, in siedendem Chloroform suspendiert, unter kräftigem Rühren mit einem starken Überschuß Brom einen Körper, der vollkommen in Chloroform löslich geworden ist. Ein unlöslicher Rückstand besteht nur aus anorganischen Salzen. Der lösliche Anteil hat nach Umkristallisierung aus Chloroform-Ligroin den Schmp. 112,5 bis 113,5°. Die Analyse stimmte auf ein Propioguajacontribromid, die Ausbeute betrug 50 bis 60%. Die Bildung des gleichen Tribromids war bei der Bromierung des Propioguajacons unter gleichen Bedingungen zu erwarten. Hier resultierte ebenfalls ein kristallisierter Körper, der aber bei 136° schmolz und laut Analyse ein Dibromid darstellte. Es verläuft also die Bromierung des Propioguajacons nicht vollständig, das heißt bis zum Eintritt von drei Bromatomen, wie die der Sulfosäure, sondern es dürfte ein Gemisch der Bromide dabei entstehen. Aus den Mutterlaugen konnte jedoch kein reines Tribromid isoliert werden, sondern stets ein Stoffgemisch. Die Sulfogruppe erzeugt also eine spezifische Änderung der Reaktionsfähigkeit der Seitenkette. Im Verlauf der Reaktion wird sie vollständig eliminiert, der neue Körper ist schwefelfrei. Diese Lösung der C-S-Bindung durch Halogene ist an sich bekannt,

---

[7] *K. Freudenberg, W. Lautsch* und *K. Engler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 167 (1940).

[8] *W. Lautsch* und *G. Piazolo*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 317 (1940).

auch andere Phenylpropanderivate, wie Phenylacetonthioacetat, gaben bei der Behandlung mit Chlor α-Chlorphenylaceton.[9] An Stelle der Sulfogruppe tritt ein Halogenatom. Die dadurch bedingte Löslichkeitsverschiebung erscheint uns für die Chemie der Ligninsulfosäure selbst besonders wichtig.

Zur Feststellung der *Konstitution* der beiden Bromide wurden diese mit Kobalthydroxyd und Sauerstoff abgebaut, wobei im Säureanteil 5-Bromvanillinsäure aus beiden Produkten erhalten wurde. Das Bromatom war also in 5-Stellung in den Kern eingetreten, was bei freiem Phenolhydroxyl zu erwarten war. Die Stellung des zweiten Bromatoms im Dibromid ergab sich durch die Einführung eines zweiten Broms in α-Brompropioguajacon. Das hierbei erhaltene Reaktionsprodukt erwies sich mit dem früher dargestellten Dibromid identisch. Beim Dibromid handelt es sich daher um das bisher nicht beschriebene *5-Brom-α-brompropioguajacon*. Als wahrscheinlichste Stellung für das dritte Bromatom des Tribromids erschien uns ebenfalls die α-Stellung. Ein solches Produkt müßte bei der Hydrolyse ein Diketon bilden, welches durch sein Dioxim leicht nachweisbar wäre. Da angenommen werden konnte, daß das Diketon als solches schwer isolierbar sein dürfte, wurde eine direkte Umsetzung des Bromids in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin versucht. Das gebildete Dioxim schmolz bei 137 bis 139° und gab in alkoholischer Lösung beim Zusatz von Nickelsalzen die charakteristische kirschrote Fällung eines Dioxims. In die dem Carbonyl benachbarte Gruppe waren somit zwei Bromatome eingetreten, wobei die Sulfogruppe eliminiert wurde. Der Eintritt des zweiten Bromatoms an dieser Stelle kann nur dann leicht vor sich gehen, wenn diese durch die abgespaltene Sulfogruppe aktiviert worden ist. Das gefundene Tribromid ist also das *5-Brom-α,α-dibrompropioguajacon*.

Ist der Kern unsubstituiert, so tritt auch bei starkem Bromüberschuß keine Bromierung desselben ein:

Zimtaldehyd-hydrosulfonsaures Barium und *Phenylaceton-α-sulfonsaures Natrium* ergaben nach analoger Bromierung und Oxydation mit Kaliumpermanganat immer nur Benzoesäure. Auch bei diesen Substanzen wird die Sulfogruppe größtenteils eliminiert und chloroformlösliche ölige Bromide gebildet, die dauernd HBr abspalten und deren Konstitution bis jetzt noch nicht geklärt ist.

Da auch methylierte Ligninsulfosäure der Bromierung unterzogen werden sollte, untersuchten wir das Verhalten von *Propioveratron-α-sulfonsaurem Natrium*. Auch hierbei wurde ein kristallisiertes Tribromid erhalten, das bei 73 bis 74° schmolz. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat konnte daraus 6-Bromveratrumsäure erhalten werden, so

[9] *A. v. Wacek, K. Kratzl* und *A. v. Bezard*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1348 (1942).

daß man in Analogie zur Bromierung des Guajaconderivats annehmen kann, daß es sich um das *6-Brom-α,α-dibrompropioveratron* handelt. Der Eintritt des Broms in die 6-Stellung bei verätherter paraständiger Phenolhydroxylgruppe stimmt mit den bisherigen Resultaten gut überein.[8, 10]

Durch diese Erfahrungen an Modellsulfonsäuren, namentlich durch die Tatsache der fast quantitativen Eliminierung der Sulfogruppe und die durch die Einführung eines Bromatoms an ihrer Stelle bedingte Chloroform- bzw. Ätherlöslichkeit der so entstandenen Bromide ermutigt, wendeten wir uns der Bromierung der *Ligninsulfosäure* selbst zu.

Das schon beschriebene Präparat, das höchstwahrscheinlich hochmolekularer Natur ist, wurde zu ungefähr der Hälfte an Gewicht in Chloroform löslich. Dieser Anteil ist schwefelfrei und stark bromhaltig. Durch diese Reaktion wurde somit erstmalig rund die Hälfte der angewendeten Ligninsulfosäure in schonender Weise entschwefelt und in ätherlösliche Bestandteile umgewandelt. — In der Literatur wurden unseres Wissens bisher ausschließlich die in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Anteile analytisch untersucht. Abbauversuche bzw. Konstitutionsermittlungen wurden nicht vorgenommen.

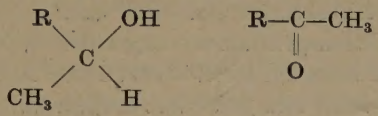
Das chloroformunlösliche Rohprodukt enthält Schwefel und Brom und gibt nach Reinigung beim Kobalthydroxydabbau in schlechter Ausbeute (rund 5%) einen kristallisierten Phenolanteil, der sich im Hochvakuum fraktioniert sublimieren ließ. Die hierbei erhaltenen Fraktionen waren nach wiederholtem Umkristallisieren zwar einheitlich kristallin, stellten aber doch noch Gemische dar. Die Totalanalyse dieses Stoffes deutet auf durch 10 bis 20% Dibromvanillin verunreinigtes Monobromvanillin hin. Doch kann hier eine endgültige Aussage erst nach Trennung und Isolierung dieser Isomeren möglich sein. Die Ausarbeitung eines solchen Verfahrens ist im Gange.

Der chloroformlösliche Anteil ist ein viskoses braunes Öl, welches an der Luft HBr abgibt und das unter dem Mikroskop von blättchenförmigen Kristallen durchsetzt erscheint. Dieses Öl läßt sich nur sehr schlecht im Hochvakuum destillieren. Ein Methylierungsversuch verlief sehr unbefriedigend, führte aber in geringer Ausbeute zu einem kristallisierten halogenfreien Produkt, welches konstant bei 53 bis 55° schmolz.

Das bromhaltige Rohprodukt läßt sich in einen neutralen, phenolischen und sauren Anteil zerlegen. Der Neutralteil besteht zu etwa 60% aus *Bromoform*, welches durch Abbau aus der Ligninsulfosäure entstanden sein muß, da Blindversuche mit $CHCl_3$ keine Spur Bromoform ergaben. Interessant ist, daß bei der Behandlung von Ligninpräparaten mit Jod oder Chlor in wäßrig-alkalischer Lösung das Auftreten von Jodoform

[10] *R. Pschorr*, Liebigs Ann. Chem. **391**, 321 (1912).

bzw. Chloroform festgestellt wurde.[11] Die Bromierung mit alkalischem Bromwasser führte zu Kohlenstofftetrabromid, beim Arbeiten im wasserfreien Medium wurde diese Reaktion nicht beobachtet. *Harris* und Mitarbeiter nehmen an, daß die Bildung von Chloroform auf eine der folgenden Gruppierungen im Ligninmolekül zurückzuführen ist:



Dafür spricht nach ihrer Ansicht auch, daß aus methyliertem Lignin kein Chloroform erhalten werden konnte.

In der Ligninsulfosäure könnte man demnach eine ähnliche Gruppierung oder die Bildung einer solchen (Abspaltung der SO_3H-Gruppe?) annehmen. Da die Bromierung unter Feuchtigkeitsausschluß stattfand, die Bildung von Bromoform aus einer der obigen Gruppierungen aber nur in Gegenwart von wäßrigem Alkali möglich ist, müßte angenommen werden, daß bereits die kurze Einwirkung von 5%iger Natronlauge in der Kälte, wie sie beim Ausschütteln der ätherischen Lösung des Rohbromids zu Entfernung der phenolischen Anteile angewendet wurde, genügt, um diese Reaktion zu bewerkstelligen. Ob das der Fall ist, oder ob das Auftreten von Bromoform auf andere Ursachen zurückzuführen ist, soll später untersucht werden.

Aus diesen ersten Versuchen war somit ersichtlich, daß die Bromierung eine tiefgreifende Veränderung des Ligninsulfosäuremoleküls bewirkt. Es treten hierbei sicher Abbaureaktionen ein, wobei das hochmolekulare Gebilde teilweise unter Entsulfonierung in verhältnismäßig niedermolekulare (wie orientierende Molgewichtsbestimmungen anzudeuten scheinen), ätherlösliche Anteile zerschlagen wird, von denen einige bereits in kristalliner Form isoliert werden konnten. Das kleinste, allerdings uncharakteristische Abbauprodukt wurde als Bromoform identifiziert. Bis zum Einsatz größerer Substanzmengen muß die Isolierung der phenolischen, bzw. sauren Anteile, welche ebenfalls teilweise kristallisieren, aufgeschoben werden.

Experimenteller Teil.

Abbauversuche an Modellsubstanzen.

6-Bromvanillin: a) 5 g 6-Bromvanillin, 12 ccm Nitrobenzol und 200 ccm 8%ige Natronlauge wurden $3^1/_2$ Stunden im Autoklaven unter Rühren auf 160° erhitzt. Die Aufarbeitung ergab 2 g rohes Ausgangs-

[11] *E. E. Harris, E. C. Sherrard* und *R. L. Mitchell*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 889 (1934); Chem. Zbl. **1934 II**, 3502. — *A. W. Walde* und *R. M. Hixon*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2656 (1934); Chem. Zbl. **1935 I**, 1390.

produkt entsprechend 40% d. Th. zurück, welches durch Vakuumsublimation und Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt und identifiziert wurde. Aus dem Säureanteil wurden nur 0,2 g Oxalsäure erhalten. Im Parallelversuch wurden 32% Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

b) 4 g 6-Bromvanillin wurden in 200 ccm 10%iger Natronlauge gelöst und 4 Stunden im Autoklaven auf 120° erhitzt. Hierauf wurde die eine Hälfte des Reaktionsgemisches aufgearbeitet, während die zweite Hälfte noch weitere 2 Stunden unter Rühren und Aufpressen von 10 atü Sauerstoff auf 110° erhitzt und gesondert aufgearbeitet wurde. In beiden Fällen konnten 80 bis 90% reines Ausgangsprodukt zurückgewonnen werden.

Proprioguajacon: c) 3 g wurden unter den gleichen Bedingungen wie b oxydiert. Im Phenolanteil ließ sich Vanillin mit m-Nitrobenzhydrazid nur spurenweise nachweisen. Der Säurerückstand bildete ein nicht kristallisierendes Öl, in welchem Oxalsäure qualitativ nachgewiesen wurde.

d) 3 g α-Brompropioguajacon nach *K. Freudenberg* abgebaut, ergaben 20% Vanillin, 20% Vanillinsäure.

e) 3 g α-Brompropioguajacon wurden nach den Angaben von *W. W. Lautsch*[8] in 100 ccm 10%iger Kalilauge gelöst, mit der vorgeschriebenen Menge Kobalthydroxyd versetzt und unter Rühren und Durchleiten von Sauerstoff 48 Stunden gekocht. Nach Erkalten wird das $Co(OH)_3$ abgesaugt, neutralisiert, mit Bicarbonat abgestumpft und extrahiert. Der Phenolrückstand betrug 0,2 g einer zum Teil öligen, bräunlichen Masse, in der kein Vanillin nachgewiesen werden konnte. Der Ätherauszug der angesäuerten, wäßrigen Lösung ergab jedoch 0,8 g eines festen, schwach gelb gefärbten Rückstandes. Nach einmaliger Sublimation wurden weiße Nadeln vom Schmp. 207 bis 209° erhalten, die nach nochmaliger Sublimation bei 209 bis 210° schmolzen und mit Vanillinsäure keine Depression ergaben. Die Menge des Rohprodukts entspricht einer Ausbeute von 50% Vanillinsäure.

Bromierung von Phenylpropanderivaten.

1. Bromierung von Propioguajacon-α-sulfosaurem Natrium: 3 g Natriumsalz wurden in 100 ccm Chloroform suspendiert und in Siedehitze unter Feuchtigkeitsausschluß und kräftigem Rühren 18 g Brom (12 Mol), in 15 ccm Chloroform gelöst, im Verlauf von 7 Stunden zugetropft. Nach dem Erkalten wurde der verbliebene Rückstand abgesaugt, mit $CHCl_3$ gewaschen und über Ätzkali getrocknet. Er betrug 1,55 g feste, fast weiße Masse, welche, in Wasser gelöst, sehr starke Bromidreaktion und deutliche Trübung mit $BaCl_2$ ergab. Es scheint dieser Rückstand in der Hauptsache aus NaBr und Na_2SO_4 zu bestehen mit nur sehr geringen organischen Beimengungen.

Die Chloroformlösung wurde zuerst am Wasserbad, zum Schluß im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand über KOH getrocknet. Es hinterblieb eine feste, bräunliche Masse (3,9 g) welche bei der qualitativen Prüfung deutliche Reaktion auf Halogen gab, aber *keinen* Schwefel mehr enthielt. Es war somit erwiesen, daß ein großer Teil, wenn nicht die Gesamtmenge Sulfogruppen abgespalten und durch Brom ersetzt worden sind.

Bei Lösen des Chloroformrückstandes in wenig Chloroform oder Äther, Versetzen mit Ligroin, starker Kühlung und Anreiben fielen schwach gefärbte Kristalle aus. Bei weiterem Einengen der Mutterlauge konnten noch mehr feste Anteile erhalten werden, die letzten fielen ölig aus und waren nicht mehr zur Kristallisation zu bringen. Die festen Kristalle (2,4 g) schmolzen unscharf bei 104 bis 108° und wurden zur Reinigung noch dreimal aus Chloroform-Ligroin (Tierkohle) umkristallisiert. Der Schmelzpunkt des reinen, weißen Produkts liegt konstant bei 112,5 bis 113,5°. Zur Analyse wurde die Substanz über P_2O_5 bei 54° im Vakuum getrocknet:

$C_{10}H_{11}O_3Br_3$ Ber. C 28,89, H 2,16, Br 57,52.
Gef. C 28,62, 28,63, H 2,34, 2,38, Br 57,73.

Es handelt sich also um ein Propioguajakontribromid; die Ausbeute betrug bei dieser Darstellung 63%, bei einem zweiten Versuch 53% d. Th.

2. Bromierung von Propioguajacon. 3 g Propioguajacon wurden unter den gleichen Bedingungen wie das Sulfoderivat bromiert. Aus dem zum größten Teil festen Chloroformrückstand wurden 1,8 g eines festen, weißen Produkts erhalten, welches in Aussehen und Löslichkeitseigenschaften sich genau wie das Tribromid verhielt, aber unscharf bei 105° schmolz und im Gemisch mit reinem Tribromid eine starke Depression ergab. Durch Umkristallisieren aus Äther-Ligroin in größerer Verdünnung konnte ein in Äther etwas schwerer löslicher Anteil isoliert werden, der nach sechsmaligem Umkristallisieren konstant bei 136° schmolz. Die Analyse stimmte auf ein *Propioguajacondibromid.*

$C_{10}H_{10}O_3Br_2$ Ber. C 35,50, H 2,98.
Gef. C 35,35, 35,40, H 3,15, 3,18.

Es verläuft also die Bromierung des Propioguajacons nicht wie die der Sulfosäure vollständig bis zum Eintritt von drei Bromatomen, sondern es dürfte ein Gemisch der beiden Bromide entstehen. Aus den Mutterlaugen konnte jedoch kein reines Tribromid isoliert werden, sondern stets nur ein Stoffgemisch.

Um bessere Ausbeuten an Dibromid zu erzielen, wurde die nächste Bromierung mit genau 2 Mol Brom unter milderen Bedingungen durchgeführt: Zu 5 g Propioguajacon, in 400 ccm Chloroform gelöst, wurden 8,9 g Brom bei Zimmertemperatur zugetropft und dann noch eine Stunde

am Wasserbad gekocht. Das auf die übliche Weise aus dem Chloroformrückstand erhaltene, feste, weiße Produkt schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren bei 136° und zeigte mit dem früher dargestellten Dibromid keine Depression. Die Reaktion verlief jedoch nicht befriedigend, die Ausbeute betrug nur 30%. Aus den Mutterlaugen lassen sich noch größere Mengen Öl gewinnen, welche nach längerem Stehen zum Teil kristallisieren, so daß nach Abpressen auf Ton noch weitere Mengen des festen Produktes erhalten werden können.

Zur Feststellung der *Konstitution* der beiden Bromide wurden sowohl das Tri- wie das Dibromid mit Kobalthydroxyd und Sauerstoff abgebaut. In beiden Fällen war der Phenolanteil sehr gering und stark verharzt, der Säureanteil war fest und ließ sich zwischen 170 bis 180° sublimieren. Die hierbei erhaltenen Kristalle wurden aus heißem Wasser umkristallisiert, die in prachtvollen Nadeln ausfallende Substanz schmolz in jedem Fall bei 235 bis 236° und zeigte mit der synthetisch gewonnenen 5-Bromvanillinsäure(Schmp. 236° entgegen den 222° lautenden Literaturangaben) keine Depression. Die Ausbeuten an dieser Säure betrug im Falle des Tribromids zirka 30%, beim Abbau des Dibromids 15%.

Es ist also in beiden Fällen ein Bromatom in 5-Stellung in den Kern eingetreten.

Die Stellung des zweiten Bromatoms im Dibromid ergab sich durch Einführung eines zweiten Mols Brom in α-Brompropionguajacon. Das hierbei erhaltene Reaktionsprodukt erwies sich bei der Mischschmelzprobe als identisch mit dem früher dargestellten Dibromid. Es handelt sich also um ein *5-Brom-α-Brompropioguajacon.*

0,4 g Tribromid (0,01 Mol) wurden in wenig Alkohol gelöst, mit der wäßrigen Lösung von 0,15 g (etwas über 0,02 Mol) $NH_2OH \cdot HCl$ und einem geringen Überschuß 10%iger NaOH versetzt und drei Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernen des Alkohols im Vakuum wurde angesäuert. Es fiel neben öligen Verunreinigungen eine geringe Menge eines weißen Niederschlages aus, der sich aus Wasser (Tierkohle) umkristallisieren ließ. Wurde eine Probe dieser Substanz in Alkohol gelöst, mit Ammoniak versetzt und einige Tropfen stark verdünnter Nickelchloridlösung zugefügt, so bildete sich nur eine bräunliche Trübung. Da die Reaktion offenbar durch die Bildung des Ammoniumphenolats gestört wird, wurde der Versuch ohne Zusatz von Ammoniak wiederholt. Jetzt bildeten sich beim Erwärmen die für das Nickelsalz eines Dioxims charakteristischen kirschroten Flocken.

Der Schmelzpunkt des dreimal aus Wasser umkristallisierten Dioxims lag bei 137 bis 139°, doch reichte die erhaltene Menge für eine Analyse nicht aus.

3. Bromierung von Zimtaldehyd-hydrosulfosaurem Barium und Phenylaceton-α-sulfosaurem Natrium. Die auf die gleiche Weise durchgeführte

Bromierung ergab als Reaktionsprodukt in jedem Falle ein bräunliches viskoses Öl, welches an der Luft HBr abgab und nicht zur Kristallisation zu bringen war. Von einer weiteren Reinigung wurde daher abgesehen und nur der Abbau mit Kaliumpermanganat durchgeführt:

2 g des Öls wurden in Wasser suspendiert und bei 70 bis 80% mit zirka 10%iger $KMnO_4$-Lösung in kleinen Portionen versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Der Überschuß an Permanganat wurde mit Oxalsäure entfärbt, die Lösung nach Abfiltrieren des Braunsteins eingeengt, angesäuert und ausgeäthert. Bei Sublimation des Ätherrückstandes wurden weiße Blättchen erhalten, welche nach nochmaliger Sublimation in jedem Falle bei 120 bis 121° schmolzen und sich durch Mischschmelzpunkt als *Benzoesäure* erwiesen.

4. Bromierung von α-Propioveratronsulfosaurem Natrium. 5 g Ausgangsprodukt ergaben 4,2 g eines gelblichen, zum Teil erstarrten Bromids. Dieses wurde mehrmals mit Methanol ausgekocht, wobei die öligen Anteile ungelöst blieben, während das feste Produkt beim Abkühlen, tropfenweisen Zusatz von Wasser und Anreiben in nadelförmigen Kristallen ausfällt. Ausbeute 1,1 g. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser (Tierkohle), zuletzt aus reinem Methanol, schmilzt das Produkt konstant bei 73,5 bis 74,5°. Die Analyse stimmt auf ein *Tribrompropioveratron.*

$C_{11}H_{11}O_3Br_3$ Ber. C 30,65, H 2,57.
Gef. C 30,76, 30,94, H 2,72, 2,67.

1 g des Rohprodukts, in der oben angegebenen Weise mit $KMnO_4$ abgebaut, ergab eine Säure, welche nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser und nachfolgender Sublimation im Vakuum bei 186,5 bis 187° schmolz und im Gemisch mit der bei derselben Temperatur schmelzenden *6-Brom-Veratrumsäure* keine Depression ergab.

Bromierung von Ligninsulfosaurem Natrium.

Das verwendete Ligninsulfosaure Na wurde aus Schlempe durch Fällung mit Chinolin nach *Freudenberg*[4] und Umfällen aus Alkohol erhalten. Es ist stickstofffrei.

Zu 20 g Na-Salz, in 400 ccm Chloroform suspendiert, wurden 120 g Brom in 100 ccm Chloroform während 7 Stunden unter Rühren in der Siedehitze zugetropft, dann noch eine weitere halbe Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch unter möglichster Vermeidung von Feuchtigkeitszutritt durch eine Glassinternutsche filtriert, der Rückstand in einer Reibschale unter Chloroform fein zerrieben und mit Chloroform nachgewaschen bis das Filtrat farblos ist. Die 2 Tage über Ätzkali im Vakuum getrocknete Substanz bildet ein feines hellbraunes Pulver und betrug 31,2 g (*Rückstand A*). Sie enthält Halogen und Schwefel, ist löslich in Lauge und wird durch Säuren wieder ausgefällt. In Wasser

löst sich im Gegensatz zum bromfreien Produkt nur ein geringer Teil. In der wäßrigen Lösung befindet sich Bromid und Sulfat. Außerdem könnte sie niedermolekulare oder nicht-bromierte Anteile der Ligninsulfosäure enthalten, während die Hauptmenge durch den Eintritt von Brom wasserunlöslich geworden ist, oder auch durch die Einwirkung des Halogens zur höhermolekularen, schwerer löslichen Einheiten polymerisiert wurde.

30 g *A* wurden mit Wasser versetzt und zentrifugiert, bis die überstehende Lösung keine merkliche Bromidreaktion mehr zeigte. Gewicht des getrockneten Rückstandes 19,6 g. Die Brombestimmung ergab 4,05 und 4,03% Br.

Der Rückstand der Chloroformlösung betrug 11 g eines dunklen Öls, welches mit geringen festen Anteilen durchsetzt war. Unter dem Mikroskop sind inmitten flüssiger Partien deutlich blättchenförmige Kristalle zu erkennen (*Rückstand B*). Löst man die Substanz in wenig Chloroform oder Äther und gießt die Lösung in Ligroin, bilden sich feste, gelbliche Flocken, welche bei 82° zu sintern beginnen und unter dem Mikroskop vollkommen amorph erscheinen.

Rückstand *B* enthält viel Halogen, aber keinen Schwefel mehr.

Eine Molekulargewichtsbestimmung der im Vakuum getrockneten Substanz nach *Rast* ergab Werte von 225 und 239. Diese Werte können nur als eine grobe Schätzung angesehen werden, da schon geringe Beimengungen von HBr oder Brom, wie sie in der vorliegenden Substanz zweifellos noch vorhanden waren, das durchschnittliche Molekulargewicht eines solchen Gemisches um ein beträchtliches herabsetzten. Jedoch geht aus diesen Werten deutlich hervor, daß durch die Einwirkung des Broms das ursprüngliche Ligninsulfosäuremolekül in wesentlich kleinere Einheiten zerschlagen wird.

Die Ausbeuten an Rohprodukt stimmten bei den einzelnen Bromierungsversuchen annähernd überein. So wurden aus 30 g Ausgangsmaterial 44,3 g *A* und 15,0 g *B* erhalten, bei einem Ansatz von 80 g Säure 108 g *A* und 42 g *B*. Nach dreitägigem Zentrifugieren von 108 g *A* mit Wasser hinterblieben 67 g bromidfreie Substanz, doch lassen sich bei noch länger andauerndem Zentrifugieren noch weitere wasserlösliche Bromierungsprodukte entfernen.

Die Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel an Stelle des Chloroforms ist nicht zu empfehlen, da sich das gebildete Bromid nur sehr schlecht in CCl_4 löst und unter Zuhilfenahme von Äther vom unlöslichen Bromid *A* getrennt werden muß.

Kobalthydroxydabbau von Rückstand *A*.

Der Abbau von Br'-haltigem Rohprodukt führte nur zu sehr unbefriedigenden Ausbeuten.

Aus 17 g Br'-freiem Material wurden erhalten: 0,75 g Phenole, hellgelb, fest, kristallisiert. 0,7 g Säuren, braun, amorph. Ein Teil der gebildeten Säuren scheidet sich beim Ansäuern der bicarbonathaltigen Lösung als ätherunlösliche Schmiere ab und entgeht so der weiteren Verarbeitung.

0,6 g des Phenolanteils wurden im Hochvakuum sublimiert:

1. bis zirka 100°: die zuerst ölig übergehenden Anteile erstarren nach längerem Stehen, Schmp. 78 bis 140°.

2. 100 bis 130°: Hauptmenge (0,1 g) fest, schwach gelblich, krist., Schmp. 138 bis 150°. Die zuletzt übergegangenen rein weißen Kristalle schmolzen von 153 bis 159°.

3. 130 bis 150°: wie 2 (0,1 g), Schmp. 138 bis 150°.

Bei weiterer Steigerung der Temperatur ging nichts mehr über, der Rückstand betrug 0,3 g und war vollständig verkohlt.

Die Produkte zeigen Silberspiegelreaktion, keine Ferrichloridreaktion. Sie lassen sich aus Wasser oder besser aus Ligroin umkristallisieren. Der Schmelzpunkt der Fraktionen 2 und 3 betrug nach einmaligem Umkristallisieren aus Ligroin 138 bis 150°. Hierauf wurden beide Anteile gemeinsam nochmals aus Ligroin (Tierkohle) umkristallisiert, wobei jedoch der Schmelzpunkt unverändert blieb.

Die Sublimation von 0,4 g Rohphenolen aus einem anderen Ansatz führte zu den gleichen Fraktionen. Es wurde außerdem noch ein von 140 bis 170° übergehender, äußerst geringer Anteil gesondert aufgefangen, der unscharf bei 194 bis 198° schmolz.

Die Totalanalyse der zweimal umkristallisierten Hauptfraktionen ergab folgende Werte:

Gef. C 40,81, 39,47, H 3,20, 2,88, Br 37,3, OCH_3 13,0, 13,1.

Obwohl die schön ausgebildeten Kristalle unter dem Mikroskop einen einheitlichen Eindruck hervorrufen, muß dem unscharfen Schmelzpunkt zufolge ein Gemisch vorliegen. Auf Grund des chemischen Verhaltens und der angeführten Analysendaten könnte es sich möglicherweise um 5- oder 6-Bromvanillin, bzw. einem Gemisch der beiden Isomeren mit Beimengungen geringer Mengen eines Dibromvanillins handeln. Der sich aus den Analysendaten berechnende Prozentsatz an Dibromvanillin geht aus der nachstehenden Tabelle hervor:

Mono-Brom-Vanillin Ber.	Di-Brom-Vanillin Ber.	Gef.	% Di-Brom-Vanillin in Mono-Brom-Vanillin
C 41,56	C 30,98	C 39,47	19,7
H 3,05	H 1,95	H 2,88	15,4
Br 34,6	Br 51,57	Br 37,3	15,9
OCH_3 13,46	OCH_3 10,01	OCH_3 13,03, 13,11	12,6, 9,3
			Mittelwert 14,6

Untersuchung von *B* (chloroformlöslicher Anteil).

Der *Kobalthydroxydabbau* von 10 g *B* ergab eine Ausbeute von 0,35 g festen Rohphenolen, welche sich nur zum geringen Teil im Vakuum sublimieren ließen. Die hierbei erhaltenen Kristalle schmolzen unscharf bei 124 bis 150°. Der Säureanteil bestand aus 0,5 g eines braunen Öls, welches sich nicht sublimieren ließ.

Wie orientierende Vorversuche gezeigt hatten, setzten bei dem Versuch, das Rohbromid *B* im Hochvakuum zu destillieren, sehr bald Zersetzungserscheinungen ein. Um zu besser destillierbaren Substanzen zu gelangen, versuchten wir, das Ausgangsprodukt zu methylieren. Beim Erwärmen desselben mit zirka 5%igem wäßrigen Alkali löst sich der größte Teil der Substanz allmählich mit dunkler Farbe. Jedoch konnten nach zweimaliger Einwirkung von Dimethylsulfat bei einem Ansatz von 17 g *B* nur 1,4 g neutrale Bestandteile aus der wäßrigen Lösung isoliert werden.

Bei der Hochvakuumdestillation dieses Produktes ging nach kurzem Vorlauf zwischen 90 bis 140° ein Öl über, welches kristallin erstarrte und sich nach Abpressen auf Ton aus Alkohol umkristallisieren ließ. Die dreimal umkristallisierte Substanz enthielt kein Brom mehr und bildete weiße verfilzte Nädelchen vom konst. Schmp. 53 bis 55°. Zur Analyse reichte die Menge nicht aus.

Zerlegung des Rohbromids B in einen neutralen, einen sauren und einen phenolischen Anteil. Die Abtrennung der *Säuren* erfolgte durch Schütteln der Ätherlösung von 42 g *B* mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung. Hierbei bildet sich eine schwarzbraune Schmiere, welche in Äther nicht mehr löslich ist und nach dem Trocknen zu einer festen amorphen Masse erstarrt. Die Bicarbonatlösung wurde angesäuert und über Nacht mit Äther extrahiert. Es hinterblieben nach Trocknen und Verdampfen des Äthers 6 g eines dunklen Öls, in dem sich nach längerem Stehen Kristalle abzuscheiden begannen.

Die nach dem Behandeln mit Bicarbonat hinterbliebene ätherische Lösung wurde nun mit Natronlauge (zirka 5%ig) mehrmals ausgeschüttelt und aus der wäßrig-alkalischen Lösung durch Ansäuern und Ausäthern die *Phenole* als dunkles, viskoses nicht kristallisierendes Öl erhalten.

Der nach Trocknen und Abdampfen der restlichen Ätherlösung hinterbliebene Rückstand bildet den *neutralen Anteil*, ein hellbraunes, zum Teil erstarrtes Öl von eigenartigem Geruch (10,4 g).

Hochvakuumdestillation des Neutralteils. 10,4 g wurden nach längerem Trocknen im Vakuum bei 0,02 mm destilliert: Zwischen 30 bis 60° (Innentemperatur) ging ein farbloses, leicht bewegliches Öl über (6,5 g), das in Kohlensäureschnee kondensiert wurde. Die zwischen 60 bis 80° übergehenden Anteile waren äußerst gering und nur zu einem geringen Teil

erstarrt. Bei weiterer Steigerung der Temperatur nahmen die Zersetzungserscheinungen immer mehr überhand.

Die tiefere Fraktion wurde unter gewöhnlichem Druck nochmals destilliert, wobei nach kurzem Vorlauf der Siedepunkt konstant auf 144 bis 146 blieb. Die Substanz trübte sich beim Stehen am Licht und färbte sich gelblich. Diese Eigenschaften sowie das offenbar hohe spezifische Gewicht, das Verhalten gegen Lösungsmitteln und der eigentümliche Geruch ließen auf die Anwesenheit von *Bromoform* schließen. Der Schmelzpunkt des durch dreimalige Destillation gereinigten Produkts lag zwischen 7 bis 9° (7,5°, Literatur: 7,5, 7,8, 9°).

$CHBr_3$ Ber. C 4,75, H 0,40, Br 94,85.
Gef. C 4,94, 4,86, H 0,57, 0,52, Br 94,5.

Zusammenfassung.

Um die Halogenierung der Ligninsulfosäure zu studieren, wurden Bromierungsversuche an Modellsubstanzen unternommen.

Propioguajacon-a-sulfosaures Natrium ergab in siedendem Chloroform mit überschüssigem Brom unter vollständiger Abspaltung der Sulfogruppe 5-Brom-α,α-dibrompropioguajacon in guter Ausbeute. Die Stellung der Halogenatome wurde durch Abbau und Diketonbildung festgelegt. Die analoge Bromierung von Propioguajacon ergab das 5-Brom-α-brompropioguajacon.

Ist die p-ständige Phenolgruppe verätherт, so tritt das Brom in 6-Stellung in den Kern. Es bildet sich so aus Propio-veratron-a-sulfonsaurem Natrium das 6-Brom-α,α-dibrompropioveratron.

Ist der Kern nicht substituiert, tritt, wie die Bromierung von Phenylaceton-α-sulfonsaurem Natrium und Zimtaldehydhydro-sulfosaurem Barium zeigte, kein Halogen in den Kern.

Ligninsulfosaures Natrium, dargestellt durch Chinolinfällung aus Sulfitschlempe, wurde bei analoger Bromierung zur Hälfte in Chloroform löslich, wobei sich in diesem Anteil die Sulfogruppen abgespalten hatten. Diese Substanz läßt sich in einen sauren, phenolischen und neutralen Anteil zerlegen. Der neutrale besteht größtenteils aus Bromoform, der saure Anteil ist teilweise kristallin. Der im Chloroform nicht lösliche Anteil, der wahrscheinlich eine bromierte Sulfosäure darstellt, ergab beim oxydativen Abbau gut kristallisierbare Substanzen, die vermutlich ein Gemisch verschieden halogenierter Vanilline darstellen, für welches sich ein Trennverfahren in Ausarbeitung befindet. Die Versuche werden fortgesetzt.

Herrn Prof. *A. v. Wacek* möchten wir an dieser Stelle für seinen wissenschaftlichen Rat unseren besten Dank aussprechen.

Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung 170: Benzolderivate XXVII (Para-Derivate, Ergänzung).

Von

E. Herz, K. W. F. Kohlrausch, w. M. d. österr. Ak. d. Wiss., und **R. Vogel.**

281. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 10. Jan. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jan. 1946.)

In der XII.[1] und XIII.[2] Mitteilung über die Ramanspektren der Benzolderivate wurde über Polarisationsmessungen an 18 para-Derivaten berichtet und, fußend auf deren Kenntnis, eine Analyse der Spektren durchgeführt. Im Vergleich zu dem in der Zwischenzeit neu bearbeiteten Mono-, Ortho-, Meta-Derivaten waren die para-Körper aber insofern noch benachteiligt, als bei ihnen Beobachtungen mit großer Dispersion fehlten. Zur Homogenisierung der experimentellen Grundlagen wurde diese Lücke für 15 Beispiele ausgefüllt; die Zahlenergebnisse sind im Anhang zusammengestellt. Im übrigen können die para-Derivate als die derzeit bestuntersuchten gelten, da von über 100 Vertretern derselben die Ramanspektren bestimmt wurden; es wurde so eine ziemlich vollständige Systematik geschaffen, die sich auf die in p-Stellung mit

$$X = NH_2,\ OH,\ OCH_3,\ F,\ CH_3,\ Cl,\ Br,\ J$$

substituierten Monobenzole $C_6H_5 \cdot Y$ mit

$$Y = NH_2,\ OH,\ OCH_3,\ F,\ CH_3,\ Cl,\ Br,\ J,\ NO_2,\ CN,\ CO \cdot H,\ CO \cdot CH_3,\ CO \cdot OH,\ CO \cdot OCH_3,\ CO \cdot OC_2H_5,\ CO \cdot Cl$$

bezieht und demnächst durch die weitere Reihe $X \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ ergänzt werden wird. Der Raummangel verbietet leider den Versuch,

---

[1] *O. Paulsen*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **147**, 320 (1939); Mh. Chem. **72**, 244 (1939).

[2] *K. W. F. Kohlrausch* und *O. Paulsen*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **147**, 344 (1939); Mh. Chem. **72**, 268 (1939).

durch eine graphische Darstellung des Gesamtmaterials dem Leser einen selbständigen Einblick in die überaus charakteristischen Regelmäßigkeiten der „para-Spektren" zu ermöglichen und ihn so zur Mitarbeit an der Aufklärung der theoretischen Zusammenhänge anzuregen.

Die neuerliche Beschäftigung mit diesem Gegenstande soll auch dazu benutzt werden, einige nachträglich bemerkte Versehen hinsichtlich Beobachtungsgrundlage und deren Auslegung zu verbessern, die spektrale Analyse an den später bei den anderen Derivaten gehandhabten Vorgang anzuschließen und dem mittlerweile erzielten Fortschritt im Verständnis Rechnung zu tragen.

Diskussion der Ergebnisse.

A. Die Verbesserung des Beobachtungsmaterials.

1. Bei Durchmusterung der früheren Beobachtungen wurde im Falle des p-Bromphenols[3] ein Fehler in der Lagebestimmung einer Bezugslinie gefunden, der sich auf die folgenden Frequenzwerte auswirkt:

Statt: 1186 (3), 1276 (3*b*), 1348 (00), 1415 (00), 1511 (00), 1608 (5*b*),
1163 , 1252 , 1324 , 1390 , 1488 , 1586 .

2. Im p-Fluorjodbenzol sind die Linien 858 (2), 1105 (3), 1349 (9), 1576 (1) zu streichen; sie gehören zu einer Verunreinigung durch p-Fluornitrobenzol.

3. Die Beobachtungen mit *großer Dispersion* erbrachten in den meisten der behandelten Fälle den Nachweis über die Aufspaltung der ν(CH)-Linie 3060 und der Linie $\omega_{7,8}$ um 1600 sowie über Linienverdopplungen in den folgenden p-Derivaten:

Fluortoluol, 1211 (6) + 1221 (6); Oxyanisol, 1166 (6) + 1182 (6); Bromanisol, 1168 (6) + 1179 (2); 1283 (3) + 1294 (3); 1438 (3) + 1452 (3); Dichlorbenzol, 327 (5) + 331 (12), 744 (3) + 747 (12), 1069 (8) + 1086 (8). Die letzterwähnte Aufspaltung wurde bereits von *Swaine-Murray*[4] gefunden.

4. Die Einschaltung noch *nicht bearbeiteter Stoffe* in spektrale Übergänge von der Art der Abb. 2 und 3 gestattet mit hinreichender Sicherheit die Interpolation der Raman-aktiven Frequenzen des unbekannten Spektrums. Die nachstehenden auf diese Art für p-Difluorbenzol und p-Jodphenol ermittelten Frequenzen können gegebenenfalls von Nutzen sein:

p—$C_6H_4F_2$: $\Delta\nu = 350$ (*m*, *dp*); 400 (*s*, *dp*); 460 (*st*, *p*); 640 (*m*, *dp*); 830 + 845 (*st*, *p*); 1160 (*m*, *p*); 1220 (*st*, *p*); 1310 (*ss*, *dp*); 1610 (*st*, *dp*); 3050 + 3060 (*st*).

---

[3] *K. W. F. Kohlrausch* und *Gr. Prinz Ypsilanti*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **144**, 417 (1935); Mh. Chem. **66**, 285 (1935).

[4] *J. W. Swaine* und *J. W. Murray*, J. chem. Physics **1**, 512 (1933).

p—J · C_6H_4 · OH: $\Delta\nu$ = 250 (*st*, *p*); 315 (*m*, *dp*); 410 (*ss*); 490 (*ss*); 625 (*m*); 690 (*s*, *dp*); 810 (*sst*, *p*) + 825 (*m*, *dp*); 1050 (*m*, *p*); 1160 (*m*, *p*); 1250 (*m*, *p*); 1300 (*ss*); 1490 (*ss*); 1585 (*st*); 3050 + 3060 (*st*).

5. Was die *Absorptionsspektren* anbelangt, deren genaue Kenntnis gerade im Falle der para-Spektren (Alternativ-Verbot bei symmetrischer Substitution) von Wert wäre, sind uns keinerlei Fortschritte seit 1937 bekannt. Es ist verwunderlich, wie wenig Interesse dieses dankbare Beobachtungsfeld bei den Ultrarot-Spektroskopikern findet. Die *Lecomte*schen Messungen[5] entsprechen zwar der Breite nach allen Anforderungen, nicht aber nach der Tiefe: Sie erfassen meist nur das Frequenzgebiet 600 bis 1200 (seltener 500 bis 1300) und lassen an Auflösungsvermögen zu wünschen übrig; außerdem fehlen alle zahlenmäßigen Angaben betreffend Frequenz und Intensität (ersetzt durch graphische Wiedergabe) sowie betreffend Herkunft und Reinheitsgrad der Substanzen. Die an sich schon schwierige Lesbarkeit der Absorptionsspektren wird durch solche vermeidbare Mängel noch mehr beeinträchtigt. Auch ist die Übereinstimmung der *Lecomte*schen Ergebnisse mit den stichprobenweisen Messungen von *Coblentz*[6] nicht sehr befriedigend. So kommt es, daß derzeit zusätzliche Erkenntnisse aus den Aussagen dieser an sich unentbehrlichen Methodik im vorliegenden Fall, so wie in vielen anderen Fällen mit vielatomigen Molekülen, nur in recht bescheidenem Ausmaß zu gewinnen sind. — Verwiesen sei noch auf die Arbeiten von *Barchewicz-Parodi*,[7] in denen über das Frequenzgebiet unter 530 cm^{-1} berichtet wird; jedoch nur für einige Beispiele, so daß allgemeine Folgerungen kaum abzuleiten sind.

B. Der spektrale Übergang bei symmetrischer Substitution.

6. Der in der üblich gewordenen Darstellung beschriebene Symmetrieübergang $D_{6h} \rightarrow D_{2h} \rightarrow C_{2v}$ ist in Tabelle 1 enthalten. Einteilung, Zuordnung und Bezeichnung der Benzolschwingungen in der 1. Spalte entsprechen jener bei *Kohlrausch-Wittek*,[8] wenn dort, entsprechend späteren Korrekturen, erstens die Schwingungsbilder für γ_2 und γ_3 (Abb. 1) und zweitens die Frequenzwerte für δ_1 und δ_2 miteinander vertauscht werden. Ultrarot ermittelte Frequenzen sind rund, unbeobachtbare und daher nur indirekt ermittelte Frequenzen sind eckig geklammert. In der zweiten Spalte sind die Symmetrieeigenschaften der zu D_{2h} gehörigen Schwingungsklassen durch Angabe des Verhaltens gegenüber den Symmetrieebenen $\sigma_x\,\sigma_y\,\sigma_z$ angeführt, wobei σ_x die CX-Bindungen enthält

[5] *J. Lecomte*, J. Physique Radium **8**, 489 (1937); **9**, 13 (193 8).

[6] *W. W. Coblentz*, Carnegie Inst. Washington. 1905.

[7] *P. Barchewicz* und *M. Parodi*, J. Physique Radium **10**, 143 (1939); C. R. Acad. Sci. Paris **212**, 1138 (1941).

[8] *K. W. F. Kohlrausch* und *H. Wittek*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **150**, 75 (1941); Mh. Chem. **74**, 1 (1941).

Tabelle 1. Symmetrieübergang: Benzol → para-Derivat → Radikal.

D_{6h}: C_6H_6		D_{2h}: p—$C_6H_4.H_2'$	D_{2h}: p—$C_6H_4X_2$	C_{2v}: $C_6H_4.X$
A_{1g}	$\omega_4 = 992$; $\nu_3 = 3063$	A_{1g} s, s, s	$3\omega + \omega(X)$ (ω_{13})	A_1; p, a
E_g^+	$\omega_1 = 606$; $\nu_6 = 3047$	p, ia	$\delta_3 \simeq 1176$	$5\omega + \omega_{11}$
	$\omega_7 = 1595$; $\delta_3 = 1176$		$\nu_3 \simeq 3063$	δ_3, δ_5
B_{1u}	[$\omega_3 = 1009$; $\nu_4 = 3060$]	B_{2u} s, as, s	$2\omega + \omega(X)$ (ω_{11})	ν_1, ν_3
E_u^-	($\omega_6 = 1485$; $\nu_1 = 3080$)	v, a	$\delta_5 \simeq 1037$	
	($\delta_5 = 1037$)		$\nu_1 \simeq 3080$	
A_{2g}	[$\delta_1 = 1320$]	B_{1g} as, as, s	$2\omega + \omega(X)$ (ω_{10})	B_1; dp, a
E_g^+	$\omega_2 = 606$; $\delta_4 = 1176$	dp, ia	$\delta_1 \simeq 1320$	$4\omega + \omega_{10}$
	$\omega_8 = 1595$; $\nu_5 = 3047$		$\nu_5 \simeq 3047$	δ_1, δ_2
B_{2u}	[$\omega_9 \sim 1680$? $\delta_2 = 1400$]	B_{3u} as, s, s,	$2\omega + \omega(X)$ (ω_{12})	ν_2, ν_5
E_u^-	($\omega_5 = 1485$; $\delta_6 = 1037$)	v, a	$\delta_2 \simeq 1400$	
	($\nu_2 = 3080$)		$\nu_2 \simeq 3080$	
A_{1u}	— —	A_{1u} as, as as	Γ_2	A_2; dp, ia
E_u^+	[$\Gamma_2 = 406$; $\gamma_5 = 690$]	v, ia	$\gamma_5 \simeq 690$	Γ_2
B_{1g}	— —	B_{2g} as, s, as		γ_2, γ_5
E_g^-	$\gamma_2 = 850$	dp, ia	$\gamma_2 \simeq 850$	
A_{2u}	— ($\gamma_6 = 671$)	B_{1u} s, s, as	$\Gamma + \Gamma(X)(\Gamma_5)$	B_2; dp, a
E_u^+	[$\Gamma_1 = 406$; $\gamma_4 = 690$]	v, a	$\gamma_4 \simeq 690$	$2\Gamma + \Gamma_4$
B_{2g}	[$\Gamma_3 = 500$; $\gamma_1 = 780$]	B_{3g} s, as, as	$\Gamma + \Gamma(X)$ (Γ_4)	γ_3, γ_4
E_g^-	$\gamma_3 = 850$	dp ia	$\gamma_3 \simeq 850$	

und σ_z die Molekülebene ist. — Beim Übergang vom p-gestörten C_6H_6 zum p-Derivat $C_6H_4X_2$ verwandeln sich je 2 γ, δ, ν-Schwingungen in Kettenschwingungen Γ und ω; welche CH-Frequenzen es sind, die auf diese Art aus dem Spektrum als solche ausscheiden, hängt häufig von der Wahl der Frequenzwerte für die unbeobachtbaren CH-Schwingungen in Benzol ab. In dieser Hinsicht unterscheidet sich das Vorgehen hier von jenem bei *Kohlrausch-Paulsen*.[2] Wie weiters die neu auftretenden Kettenschwingungen ω (X) zu bezeichnen sind, hängt vom Frequenzübergang in das Radikal $C_6H_4 \cdot X$ und von der dort gehandhabten Bezeichnung der ω (X)-Frequenzen ab. Auch in dieser Hinsicht besteht ein Unterschied gegen früher.[2] Werden im Monoderivat die ω (X)-Schwingungen der Klassen A_1, B_1, B_2 mit ω_{11}, ω_{10}, Γ_4, die im p-Derivat $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$ in den gleichen Klassen zusätzlich auftretenden Kettenfrequenzen mit ω_{13}, ω_{12}, Γ_5 bezeichnet, dann ergeben Frequenzübergänge nach Art der nachfolgenden Abb. 3, daß ω (X) in A_{1g} mit ω_{13}, in B_{2u} mit ω_{11}, in B_{1g} mit ω_{10}, in B_{3u} mit ω_{12}, in B_{1u} mit Γ_5, in B_{3g} mit Γ_4 zu bezeichnen sind.

7. *Der Vergleich mit dem Modellspektrum*[9] ist in der Abb. 1 und 2

[9] *E. Herz* und *J. Wagner*, Mh. Chem. **76**, 93 (1946).

durchgeführt, in denen die Raman-aktiven Frequenzen als Funktion von $\sqrt{1/m}$ (X) eingetragen sind. Anzumerken ist, daß als Modell das para-System C_6X_2 mit m (X) = 1 bis m (X) = ∞ und mit konstanter Federkraft f (C · X) berechnet wurde, während die Beobachtung am Molekül $C_6H_4X_2$ mit zusätzlichen Methinschwingungen und variabler Federkraft f (CX) erfolgte; der letzteren Abnahme von X = CH_3 bis X = J äußert sich in Abb. 2 durch stärkere Neigung der X-empfindlichen

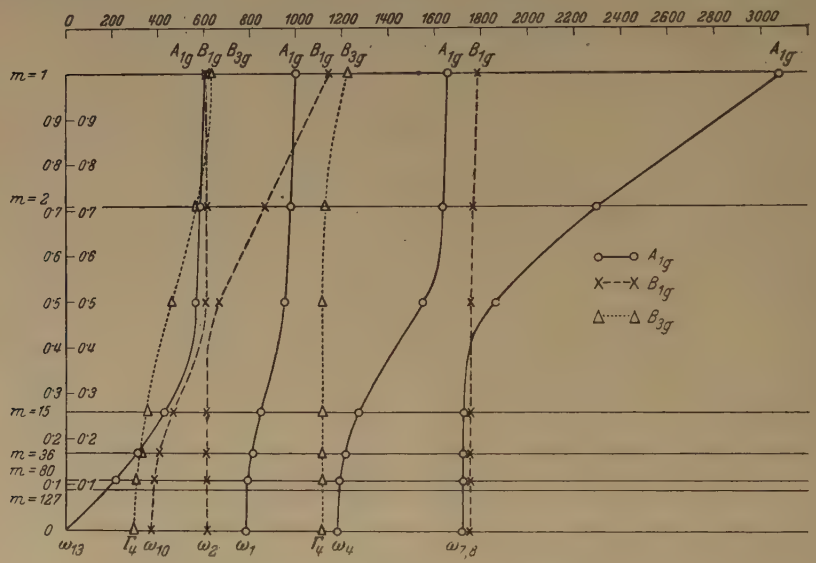


Abb. 1. Berechneter Frequenzgang des Modells p-C_6X_2.

Frequenzkurven für ω_{10}, ω_1, ω_4. Anderseits ist aus der Identität der gerechneten und beobachteten Kurve für ω_{13} zu schließen, daß bei dieser Schwingung nur die Massen m (X) eine Rolle spielen, Federkräfte f (CX) jedoch kaum beteiligt sind; dies steht in Übereinstimmung mit der Schwingungsform des mechanischen Modells (vgl. *Kohlrausch-Paulsen*,[2] Abb. 1, dort noch mit ω_{11} bezeichnet), bei der die Massen der CX-Bindungen sich gleichsinnig bewegen, der Abstand CX somit nur wenig geändert wird.

In Abb. 2 wurden, um die Vergleichbarkeit nicht zu stören, die von der Modellrechnung nicht erfaßten Raman-aktiven Methinfrequenzen (Tabelle 1) $\gamma_{2\ 3}$ und $\delta_3\ \delta_1$ *nicht* durch Übergangslinien verbunden. Die Angaben für p-$C_6H_4D_2$ stammen von *Langseth-Lord*.[10] — Abgesehen von Mängeln in den Absolutwerten der Modellfrequenzen (vgl. insbesondere

[10] *A. Langseth* und *R. C. Lord*, Medd. Danske Vidensk. Selsk. **16**, 1 (1938).

$\gamma_1 \rightarrow \Gamma_3$) ist die Übereinstimmung beider Abbildungen durchaus befriedigend.

Nicht eingetragen wurden in Abb. 2 die folgenden überzähligen Molekülfrequenzen:

Für X = D: 738 (1), 966 (1), 1167 (2), 2223 (0), 2261 (1).

Für X = CH_3: 698 (1) und die CH_3-Frequenzen 999 (1), 1376 (6), 144 ($^1/_2$).

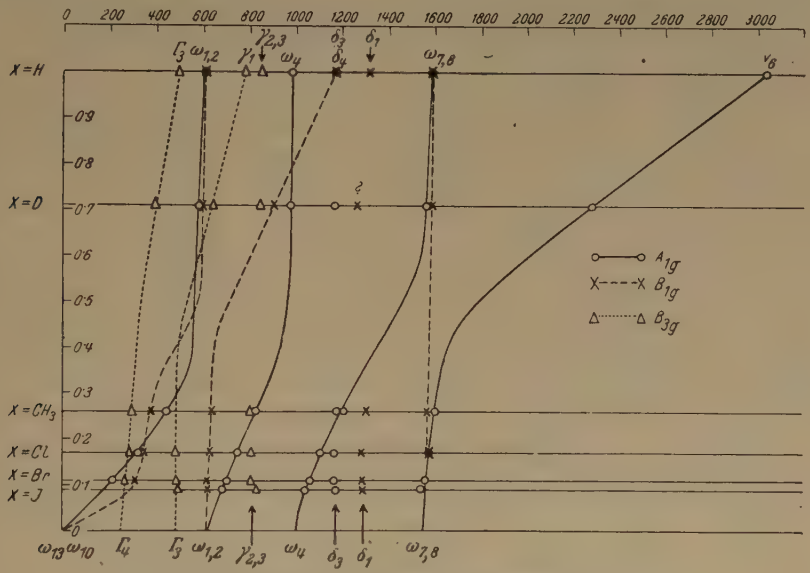


Abb. 2. Beobachteter Frequenzgang des Moleküls p-$C_6H_4 \cdot X_2$.

Für X = Cl.: 384 (0), 598 (0), 1069 (8 *b*) + 1086 (8), 1223 ($^1/_2$), 1379 (1), 1632 ($^1/_2$).

Für X = Br.: 1368 (1*b*).

Für X = J: 590 (00), 734 (0?), 925 (1), 1365 ($^1/_2$), 1440 ($^1/_2$).

Was im besonderen die Störung in Dichlorbenzol anbelangt, wo statt einer Frequenz $\omega_4 \sim 1090$ das Triplett 1069 (8)+1086 (8)+1205 (12) auftritt, so wird diese wohl auf *Fermi*-Resonanz zwischen ω_4 und den Kombinationstönen von $\omega_{13} = 327\ (5) + 331\ (12)$ und $\omega_1 = 744\ (3) + 747\ (12)$ — beidemal Isotopenaufspaltung — zurückzuführen sein. Im übrigen braucht auf das Vorhandensein schwacher überzähliger Linien kaum besonderes Gewicht gelegt zu werden, da mit Obertönen (z. B. $2\gamma_{4,5} \sim 1380$) und mit Durchbrechung der Auswahlregeln zu rechnen ist.

Zum Unterschied gegen früher[2] werden hier zwei der drei tiefsten Frequenzen anders zugeordnet: Zum Beispiel wird in X = CH_3 die

niederste Frequenz als Γ_4 (früher ω_{10}), die zweitniederste als ω_{10} (früher nicht zugeordnet) gedeutet; andernfalls nämlich ließe sich, worauf seinerzeit zu wenig geachtet wurde, der Übergang zum Radikal $C_6H_4 \cdot X$ nicht sinngemäß durchführen.

8. Bezüglich der *Raman-inaktiven, aber ultrarot-aktiven* Schwingungen der Klassen B_{1u}, B_{2u}, B_{3u} läßt sich aus dem vorhandenen Beobachtungsmaterial (vgl. Ziffer 5) kaum etwas ablesen. Eine auch nur angenähert so gute Übereinstimmung zwischen Erwartung und Befund wie in den Abb. 1 und 2 zu erreichen, scheint ganz unmöglich. Die einzige einigermaßen gesicherte Aussage, die nach den an den Raman-Spektren unsymmetrisch substituierter p-Derivate gemachten Erfahrungen vorauszusehen war, ist das Auftreten einer kräftigen Absorptionsfrequenz in unmittelbarer Nähe der zur Klasse A_{1g} gehörigen Linie ω_4; sie wurde schon seinerzeit mit ω_3 identifiziert:

X	=	CH_3	Cl	Br	J
ω_4 (A_{1g}, p, ia)	=	1204 (8)	1105 (12)	1066 (12)	1045 (8)
ω_3 (B_{2u}, v, a)	=	1195	1095	1074	1051

Das heißt, daß ω_4 und ω_3 bei symmetrischer Substitution zufällig entarten; eine empirische Feststellung, die für das spätere ("*e, e*'-Regel, Ziffer 10), von Wichtigkeit ist. Im Modell sind ω_3 und ω_4 merklich verschieden.

C. Der spektrale Übergang bei unsymmetrischer Substitution.

9. Der Übergang $C_6H_5 \cdot Y \rightarrow p\text{-}X \cdot C_6H_4 \cdot Y \rightarrow C_6H_4 \cdot Y$-Radikal wurde in der früheren Arbeit[2] für den Fall $p\text{-}X \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ besprochen. Da sich nun infolge geänderter Zuordnung der tiefsten Frequenzen (Ziffer 7) (Vertauschung der Bezeichnungen von ω_{11} und ω_3, verbesserte Annahmen betreffend der Lage der unbeobachtbaren Benzolfrequenzen) geringe Abweichungen ergeben, wird ein solcher Übergang nochmals an Hand der substituierten Chlorbenzole $p\text{-}X \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ in Abb. 3 ausgeführt. Das Zeichen *v* bei den Übergangslinien bedeutet, daß die betreffende Schwingung im symmetrischen p-Derivat verboten ist.

Zur Abb. 3 sei kurz bemerkt: Bezüglich der Analyse des als Grundlage dienenden Spektrums des Chlorbenzols — im Radikal $C_6H_4 \cdot Cl$ fehlen die CH-Frequenzen γ_1 und δ_4 — wird auf *Kohlrausch-Wittek*[8] verwiesen. Das Spektrum von $p\text{-}F \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ wurde von *Tintea*[11] mitgeteilt. Über die durch Isotopie und *Fermi*-Resonanz entstandene Anomalie in $Cl_2C_6H_4$ (3 Linien um 1090 statt nur einer) wurde schon in Ziffer 7 gesprochen. Schließlich sei neuerlich darauf verwiesen, daß die in $C_6H_4X_2$ (D_{2h}) verbotenen Schwingungen auch bei unsymmetrischer Substitution

[11] *H. Tintea*, Bull. Soc. Roum. Phys. **43**, 43 (1942).

($Y \cdot C_6H_4 \cdot X$, C_{2v}) im allgemeinen nicht oder nur sehr wenig Raman-aktiv werden; von den dabei totalsymmetrisch werdenden Formen ω_{11}, δ_5, ω_3 wird nur ω_3 deutlich beobachtbar. Ungesättigtheit der Substituenten — z. B. $X = NO_2$, CO, u. a. m. — wirkt sich auf die hohen Frequenzen δ_2, ω_5, ω_6, $\omega_{7,8}$ häufig intensitätverstärkend aus.

10. *Die e,e'-Regel.*[12] Bekanntlich tritt von den beiden mit *e,e'* bzw. mit ω_4, ω_3 bezeichneten Linien des p-Derivates $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$ die eine frequenzgleich im Monoderivat $X \cdot C_6H_5$, die andere in $Y \cdot C_6H_5$ auf.

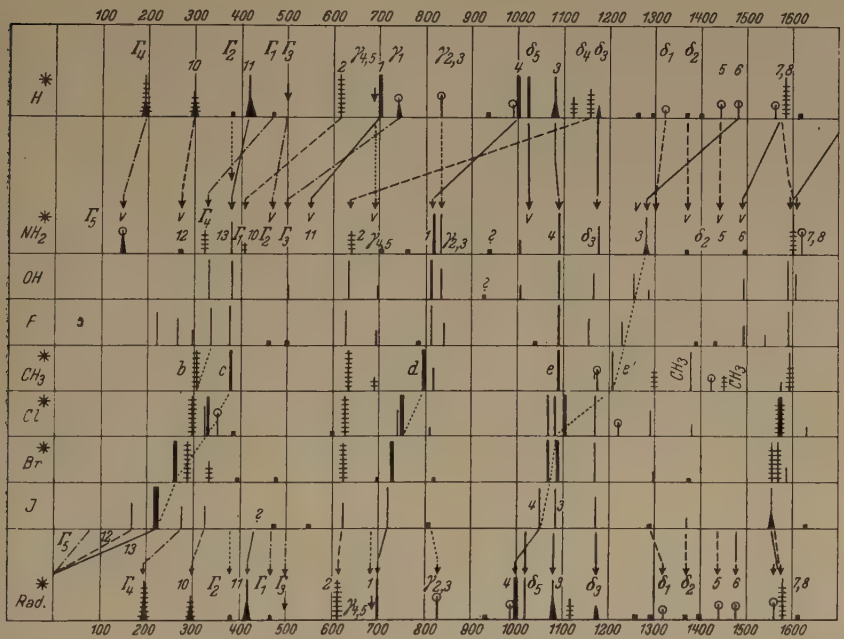


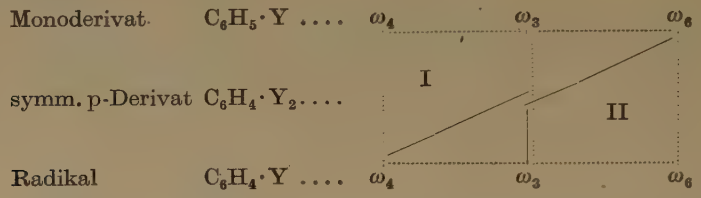
Abb. 3. Der spektrale Übergang $C_6H_5 \cdot Cl \rightarrow p—X \cdot C_6H_4Cl \rightarrow C_6H_4Cl$—Radikal.

Daraus folgt — etwa am Beispiel der Abb. 3 geschildert — für $X \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ einerseits die Konstanz der Linie 1090 (vgl. Zeile 11 in Tabelle 2), anderseits eine Abhängigkeit der zweiten Linie von X, die für alle Y gleichartig sein muß (vgl. Spalte 11 von Tabelle 2 mit den anderen Spalten). An der Zusammenstellung von Zahlenwerten für ω_4 und ω_3 in Tabelle 2 läßt sich diese Frequenzbeziehung für ein größeres Beobachtungsmaterial überblicken. Beispiel: In Chloranilin ist $\omega_4 = 1090$ (1. Spalte, 11. Zeile) und $\omega_3 = 1279$ (1. Zeile, 11. Spalte).

Die Erfordernisse des spektralen Überganges (Abb. 3) reichen nicht

[12] *K. W. F. Kohlrausch*, Physik. Z. **37**, 58 (1936).

hin, diese Gesetzmäßigkeit zu begründen; von ihnen wird ja nur verlangt, daß auf dem Weg $\omega_3 \rightarrow \omega_4$ bzw. $\omega_6 \rightarrow \omega_3$ der durch die punktierten Verbindungslinien abgegrenzte Frequenzraum I bzw. II nicht verlassen werden darf:



Sowie aber entsprechend dem experimentellen Befund (Ziffer 8) zusätzlich verlangt wird, daß im symmetrisch substituierten para-Derivat die nun verschiedenrassigen Schwingungen ω_4 und ω_3 nahezu oder völlig frequenzgleich werden sollen, dann läßt sich diese Forderung ohne Verletzung des *Rayleigh*schen Satzes *nur* durch Konstanthalten der einen Frequenz erfüllen. Dies führt zu einem Übergang nach Art des mit ausgezogenen Linien angedeuteten und zieht, da jedes unsymmetrische p-Derivat $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$ in den spektralen Übergang sowohl von $C_6H_5 \cdot Y$ nach $C_6H_4 \cdot Y$ als von $C_6H_5 \cdot X$ nach $C_6H_4 \cdot X$ eingeschaltet werden kann, die „*e*,*e*'-Regel" nach sich.

Frägt man weiter, wie wohl die Schwingungsformen beschaffen sein mögen, die diesem Sachverhalt zugrunde liegen, so läßt sich eine eindeutige Antwort ohne die kaum ausführbare Durchrechnung des Schwin-

Tabelle 2. ω_4 und ω_3 in $p\text{-}X \cdot C_6H_4 \cdot Y$; links vom

Y \ X	NH_2	$CO.OC_2H_5$	$CO.CH_3$	OH	OCH_3	F
NH_2	1264(9)	1270(12)	1275(6)	1263(3)	1268(3)	1265($^1/_2$)
$CO \cdot OC_2H_5$	1270(12)	1291(8)	—	1273(12)	1274(9)	—
$CO \cdot CH_3$	1275(6)	—	—	1272(7)	1268(8)	—
OH	1263(3)	1273(12)	1272(7)	1257(6)	1262(5)	1257(7)
OCH_3	1241(2)	1253(10)	1252(8)	1262(5)	1266(4)	1248(5)
F	1218(0)	—	—	1219(1)	1220(0)	[1220]
CH_3	1216(7)	1208(6)	1210(4)	1215(6)	1210(6)	1211(6)
$CO \cdot Cl$	—	—	—	—	1211(8)	1202(10)
CN	—	—	—	1197(3)	—	—
NO_2	—	1105(8)	—	1108(12)	1109(12)	1110(18)
Cl	1090(9)	1091(10)	1093(5)	1091(8)	1091(9)	1091(9)
Br	1068(6)	1068(10)	1068(8)	1064(8)	1071(8)	1064(6)
J	1067	1052(7)	—	—	1058(3)	1047(3)

gungsproblems für den unsymmetrischen Fall[13] nicht geben. Die Symmetrieverhältnisse (Tabelle 1) allein schreiben ja nur Symmetrie vor zu σ_x für ω_3 und ω_4 im System C_{2v}, sowie im System D_{2h} zusätzlich Symmetrie zu σ_y für ω_4, Antisymmetrie zu σ_y für ω_3. Da bleibt für die Bewegungs-

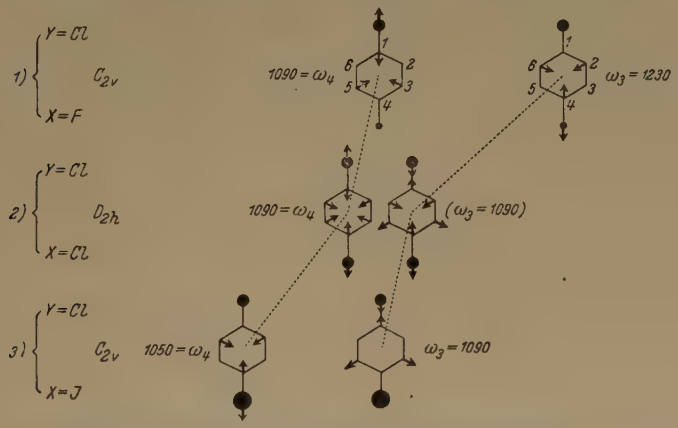


Abb. 4. Mögliche Schwingungsformen zur Erklärung des Frequenzganges von ω_4 und ω_3.

möglichkeiten insbesondere der nicht auf der Achse C_y liegenden Ringatome C_2, C_3, C_5, C_6 noch ein weiter Spielraum. — Mit Rücksicht aber

[13] Das einfache Valenzkraftmodell liefert aber, wie bereits erwähnt, nicht einmal für den symmetrischen Fall den empirischen Befund: $\omega_3 \simeq \omega_4$.

symm. Derivat X = Y liegt ω_4; rechts ω_3.

CH_3	CO.Cl	CN	NO_2	Cl	Br	J
1272(3)	—	—	—	1279(5)	1273(2)	1283(2)
1274(8)	—	—	1274(3)	1272(8)	1270(10)	1270(7)
1266(5)	—	—	—	1261(7)	1262(4)	—
1254(3)	—	—	1291(9)	1255(3)	1252(3)	—
1246(2)	1262(5)	1255(2)	1257(13)	1244(4)	1244(5)	1241(2)
1221(6)	1234(3)	—	1225(3)	1230(3)	1226(4)	1222(3)
1204(8)	1201(12)	—	1208(3)	1208(7)	1209(5)	1210(3)
1201(12)	1202(7)	1194(4)	—	1201(9)	1201(10)	—
1194(4)	—	—	1186(5)	1192(5)	1179(3)	—
1108(6)	—	1106(8)	1106(½)	1108(8)	1107(10)	—
1090(10)	1090(10)	1086(6)	1097(2)	1097(11)	1090(12)	1086(7)
1069(7)	1064(12)	1064(2)	1071(8)	1071(8)	1066(12)	1059(2)
1059(4)	—	—	—	1052(5)	1045(4)	1045(8)

darauf, daß eine Anzahl von Gründen dafür sprechen, den Frequenzen ω_4 bzw. ω_3 des *Monoderivates* eine 2,4,6- bzw. 1,3,5-Schwingung zuzuordnen, kann vielleicht der in Abb. 4 gemachte Vorschlag als vorläufige Antwort auf die gestellte Frage hingenommen werden. Die Formen sind schematisiert und ohne Rücksicht auf den Schwerpunktssatz gezeichnet.

Beim Übergang zum Radikal $C_6H_4 \cdot Cl$ mündet ω_4 (vgl. Abb. 3) in der 2,4,6-Schwingung $\omega_4 = 1000$, während ω_3 ungeändert bleibt; beim Übergang zum Stammkörper $C_6H_5 \cdot Cl$ bleibt dagegen der Frequenzwert von ω_4 ungeändert, während ω_3 sich allmählich in ω_6 verwandeln muß. — Faßt man etwa $F \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ als substituiertes Fluorbenzol der Reihe $X \cdot C_6H_4 \cdot F$ auf, dann ist nur zu berücksichtigen, daß nun im Stammkörper und Radikal die Ringatome von F aus numeriert werden, so daß zur 2,4,6-Schwingung wird, was in Abb. 3 und 4 als 1,3,5-Schwingung benannt wurde, und umgekehrt.

Wenn nun, etwa so wie in Abb. 4 angedeutet, die Schwingungsformen des Monoderivates maßgeblich sind für die Formen und Frequenzhöhen von ω_4 und ω_3 in $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$, dann ist Ähnliches auch für die Deformation des Polarisierbarkeits-Ellipsoides, also für Polarisationszustand und Intensität zu erwarten. Die Kontrolle durch das Experiment hat hier allerdings wesentlich verminderte Schärfe.

Für ϱ von ω_3 im Monobenzol $C_6H_5 \cdot Y$ liegen die folgenden brauchbaren Werte vor:

$X =$	NH_2	OCH_3	F	Cl	Br	J	im Mittel
$\omega_3 =$	1277	1247	1218	1083	1071	1060	
$\varrho =$	0,16	0,09	0,15	0,10	0,15	(0,35)	$\bar{\varrho} = 0{,}14$

Tabelle 3. ϱ- und J-Werte für ω_3 und ω_4 in $p\text{-}X \cdot C_6H_4 \cdot Y$.

x	y	ω_4	ϱ_4	J_4	ω_3	ϱ_3	J_3	r_1	r_2
NH_2	CH_3	1216	0,10	52	1072	0,20	42	1,24	
OH	CH_3	1215	0,09	65	1254	0,07	34	1,91	
Cl	CH_3	1090	0,09	104	1208	0,09	41	2,54	
Br	CH_3	1069	0,08	111	1209	0,09	68	1,64	
J	CH_3	1059	0,13	72	1210	0,11	69	1,04	
NH_2	OCH_3	1241	0,21	27	1268	0,19	41	0,66	0,78
CH_3	OCH_3	1210	0,08	41	1246	0,10	26	1,58	
Cl	OCH_3	1091	0,09	139	1244	0,14	32	4,35	4,00
Br	OCH_3	1071	0,14	70	1244	0,13	29	2,42	2,60
J	OCH_3	1058	0,19	41	1241	0,20	24	1,70	1,65
NH_2	Cl	1090	0,11	67	1279	0,23	25	2,68	3,15
Br	Cl	1071	0,16	54	1090	0,12	95	0,57	0,64
Mittel:		$\bar{\varrho}_4 = 0{,}12$			$\bar{\varrho}_3 = 0{,}14$				

Da ϱ offensichtlich unabhängig von X ist, ist im para-Derivat sowohl für ω_4 als für ω_3 der gleiche ϱ-Wert zu erwarten, und zwar im Mittel 0,14.

Verwendbare Messungen liegen vor für 12 Beispiele; die Zahlenwerte für ω, $\varrho = i_\sigma/i_\pi$, $J = i_\pi + i_\sigma$ sind in Tabelle 3 vereinigt. Man sieht aus ihr, daß in der Tat $\varrho_3 = \varrho_4$ und im Mittel $\bar{\varrho} = 0{,}13$ ist.

Zur Prüfung der erwarteten Intensitätsverwandtschaft sei zunächst gleichfalls vom Befund am Monobenzol ausgegangen. Um die Verschiedenheit der Expositionsbedingungen wenigstens einigermaßen auszugleichen, werden die Intensitäten aller Linien eines Spektrums bezogen auf $I = 50$ für die Linie $\omega_2 \sim 620$. Man erhält dann bei Halogen-Substitution folgende Gegenüberstellung:

		Y = F	Cl	Br	J
1.	Halogenbenzol	$I(\omega_3) = 64$	114	75	36
2.	p-Halogentoluol	$I(\omega_4) = 58$	140	126	88
3.	p-Halogenanisol	$I(\omega_4) = ?$	129	103	79
4.	p-Halogentoluol	$I(\omega_3) = 58$	56	78	84
5.	p-Halogenanisol	$I(\omega_3) = 73$	30	43	46

Der Gang von $I(\omega_3)$ in Halogenbenzol Nr. 1 findet sich somit gleichartig im Y-abhängigen ω_4 von Nr. 2 und 3, fehlt aber im Y-unabhängigen ω_3 in den Zeilen 4 und 5. Dieser Intensitätsgang ist übrigens insofern ein charakteristisches Merkmal der Schwingformen, als er sich deutlich vom üblichen durch den Resonanznenner bestimmten Intensitätsgang einer C-Halogen-Valenzschwingung, wie sie z. B. auch in ω_{11} des Mono- und ω_{13} des para-Benzols zum Ausdruck kommt, unterscheidet:

		Y = F	Cl	Br	J
6.	Halogenbenzol	$I(\omega_{11}) = 66$	124	295	[640]
7.	Halogentoluol	$I(\omega_{13}) = 86$	136	302	[296]
8.	Halogenanisol	$I(\omega_{13}) = 46$	69	202	387

Eine zahlenmäßig merklich bessere Übereinstimmung zwischen Erwartung und Befund, betreffend die Intensität, erhält man auf folgendem Wege: In Tabelle 3 ist unter r_1 das der Beobachtung entnommene Intensitätsverhältnis $I(\omega_4)/I(\omega_3)$ angegeben. Durch passende Kombination je zweier solcher substituierter Toluole gefundenen r_1-Werte lassen sich die Intensitätsverhältnisse r_2 für die restlichen Substanzen berechnen und mit dem Befund r_1 vergleichen. Man erhält etwa $r_2 = I(1071)/I(1090)$ in $Br \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ aus r_1 (Bromtoluol)/r_1 (Chlortoluol). — Die so erzielte Übereinstimmung zwischen r_1 und r_2 ist völlig ausreichend, um neuerlich die Tragfähigkeit des Grundgedankens darzutun: Die durch ω, ϱ, J gemessenen Eigenschaften jeder der beiden Linien ω_4 und ω_3 in $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$ sind durch Schwingungsformen bestimmt, von denen die eine nur von X, die andere nur von Y abhängt; die jeweils leichtere Masse reguliert die Lage der höheren Frequenz ω_3, die schwerere jene von ω_4. So daß ω_4 von X abhängt, solange $m(X) > m(Y)$ ist; andernfalls von Y.

Anhang.

1. *Toluidin* $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Aufnahmen: A 322, m. F., t = 81; A 323, m. F. C., t = 62. Ugd. s., Sp. m., n = 46.

$\Delta\nu$ = 334 (4) (*k*, ± *e*); 410 (2) (*e*); 446 (0) (*e*?); 464 (4) (*k*, *e*); 507 (0) (*e*?); 600 (00) (*e*?); 644 (6) (*k*, *f*, *e*); 698 (0) (*k*, *e*); 740 (1) (*e*); 817 (3 *b*) (*k*, *e*); 844 (12 *b*) (*k*, *i*, *f*, *e*); 993 (0) (*k*?, *e*?); 1014 (0) (*e*); 1179 (6) (*k*, *e*); 1216 (7) (*k*, *i*, *e*); 1244 ($^1/_2$) (*e*?); 1272 (3) (*k*, *e*); 1292 (1) (*k*, *e*); 1324 (1) (*k*, *e*?); 1378 (7) (*k*, *i*, *e*); 1452 ($^1/_2$) (*e*); 1594 (1) (*k*, *e*); 1618 (10 *b*) (*k*, *g*, *f*, *e*); 2863 (4) (*k*); 2920 (5) (*k*); 2972 (3) (*k*); 3018 (5) (*k*); 3032 (6) (*k*, *i*); 3054 (7) (*k*, *i*).

Gegenüber der früheren mit geringer Dispersion und nur m. F. erhaltenen Aufnahme sind als gesicherte Linien neu: 698 (0); 1594 (1), 2863 (4), 2972 (3), 3032 (6).

2. *Kresol* $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot OH$. A 232, m. F., t = 98; A 233, m. F. C., t = 57. Ugd. s., Sp. m., n = 57.

$\Delta\nu$ = 338 (6 *b*); 407 ($^1/_2$) (*e*?); 464 (6) (*k*, ± *e*); 508 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 644 (7) (*k*, *f*, ± *e*); 702 (2) (*k*, *e*); 823 (5) (*k*, *e*); 844 (12) (*k*, *i*, *f*, ± *e*); 1018 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1118 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1172 (4) (*k*, *e*); 1215 (6) (*k*, *i*, *e*); 1254 (3) (*k*, *f*, *e*); 1298 (1) (*k*, *e*); 1379 (5) (*k*, *i*, *e*); 1596 (4) (*k*, *e*); 1614 (6) (*k*, *e*); 2734 ($^1/_2$) (*k*); 2865 (3) (*k*); 2922 (5 *b*) (*k*, *i*); 3012 (5) (*k*, *i*); 3038 (4) (*k*, *i*); 3060 (7) (*k*, *i*).

Neu: 1118 ($^1/_2$), Aufspaltungen 1596 (4) + 1614 (6), 3038 (4) + 3060 (7).

3. *Fluortoluol* $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot F$. A 210 a, m. F., t = 90; Aufnahme wegen zu geringer Stoffmenge nicht ganz befriedigend:

$\Delta\nu$ = 313 ($^1/_2$), 338 (6), 453 (6), 503 (00), 636 (5), 693 (0), 733 (00), 824 (7), 841 (7), 1001 (00?), 1157 (3), 1211 (6), 1221 (6), 1297 ($^1/_2$), 1382 (2), 1453 (0), 1599 (3), 1610 (3), 2872 (3), 2926 (3), 3048 (2), 3073 (9).

Neu: 313 ($^1/_2$) und Aufspaltungen 1211 (6) + 1221 (6), 1599 (3) + 1610 (3).

4. *Xylol* $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. A 220, m. F., t = 27; A 221, m. F. C., t = 48; Ugd. s., Sp. mst., n = 48.

$\Delta\nu$ = 310 (5 *b*) (*k*, ± *e*); 383 ($^1/_2$) (*e*); 457 (7) (*k*, *f*, ± *e*); 643 (5) (*k*, *e*); 698 (1) (*k*, *e*); 809 (4) (*k*, *e*); 828 (10) (*k*, *i*, *g*, *f*, *e*); 999 (1) (*k*, *e*); 1182 (4) (*k*, *e*); 1204 (8) (*k*, *i*, *g*, *f*, *e*); 1308 (2) (*k*, *e*); 1376 (6) (*k*, *e*); 1444 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1576 (1) (*k*, *e*); 1616 (6) (*k*, *f*, *e*); 2732 (2) (*k*); 2861 (3 *b*) (*k*); 2919 (7) (*k*, *i*); 3008 (4) (*k*); 3028 (4) (*k*); 3053 (6) (*k*, *i*).

Neu: Aufspaltung 3008 (4) + 3028 (4).

5. *Chlortoluol* $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. A 201, m. F., t = 57; A 202, m. F. C., t = 37. Ugd. s., Sp. mst., n = 53.

$\Delta\nu$ = 304 (6) (*k*, *i*, *f*, ± *e*); 377 (9) (*k*, *i*, *g*, *f*, ± *e*); 634 (6) (*k*, *f*, ± *e*); 692 (1) (*e*); 797 (10) (*k*, *i*, *f*, ± *e*); 819 (2) (*k*, *i*, *e*); 1090 (10) (*k*, *i*, *f*, *e*); 1175 (2) (*k*, *e*); 1208 (7) (*k*, *i*, *f*, *e*); 1298 (2) (*k*, *e*); 1377 (5) (*k*, *i*, *e*); 1424 (1) (*e*?); 1452 (1) (*e*); 1574 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1596 (8) (*k*, *f*, *e*); 2736 (1) (*k*); 2873 ($^1/_2$) (*e*); 2922 (6) (*k*, *i*); 3027 (3) (*k*); 3047 (4) (*k*); 3062 (8) (*k*, *i*).

Neu: Aufspaltungen 1574 ($^1/_2$) + 1596 (8) und 3047 (4) + 3062 (8).

6. *Bromtoluol* $Br \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. A 208, m. F., t = 74; A 210, m. F. C., t = 47. Ugd. s., Sp. m., n = 42.

$\Delta\nu$ = 291 (8) (*k*, *i*, *f*, ± *e*); 364 (1) (*e*); 462 (0) (*e*?); 590 (0) (*e*); 632 (4) (*e*); 702 ($^1/_2$) (*e*); 792 (8) (*k*, *g*, *f*, *e*); 815 (2) (*k*, *e*); 840 (00) (*e*); 1012 (2) (*k*, *e*); 1069 (7) (*k*, *i*, *f*, *e*); 1176 (1) (*k*, *e*); 1209 (5) (*k*, *i*, *e*); 1300 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1376 (4) (*k*, *e*); 1440 (0) (*e*); 1588 (7) (*k*, *g*, *f*, *e*); 2733 ($^1/_2$) (*k*); 2874 ($^1/_2$) (*k*); 2920 (4) (*k*, *i*); 2976 (2) (*k*); 3024 (3) (*k*); 3042 (4) (*k*); 3059 (6) (*k*).

Neu: Aufspaltung 3042 (4) + 3059 (6).

7. *Chlorphenol* $Cl \cdot C_6H_4 \cdot OH$. A 224, m. F., t = 64; A 225, m. F. C., t = 47. Ugd. ms., Sp. mst.; n = 38.

$\Delta\nu$ = 331 (6) (*k, f,* ±*e*); 382 (7) (*k, i,* ±*e*); 501 (1) (*e*); 634 (6) (*k,* ±*e*); 697 (1) (*k, e*); 818 (8) (*k, i, f, e*); 836 (4) (*k, e*); 928 (00) (*e* ?); 1008 (1) (*k, e*); 1091 (8) (*k, i, f, e*); 1166 (3) (*k, e*); 1255 (3) (*k, e*); 1284 ($^1/_2$) (*k, e*); 1492 (2) (*k, e*); 1588 (5) (*k, e*); 1604 (3) (*k, e*); 3060 (5 *b*) (*k*); 3069 (7) (*k*).

Neu: 501 (1), 697 (1), 1284 ($^1/_2$); 1492 (2), Aufspaltungen 1588 (5) + + 1604 (3) und 3060 (5 *b*) + 3069 (7).

8. *Dichlorbenzol* $Cl \cdot C_6H_4 \cdot Cl$. A 287, m. F., t = 72; Ugd. ms., Sp. st.; n = 41.

$\Delta\nu$ = 299 (8) (±*e*); 327 (5) (±*e*); 331 (12) (*g,* ±*f,* ±*e*); 351 (3) (±*e*); 384 (0) (*e*); 480 (0) (*e*); 598 (0) (*e*); 627 (8) (±*e*); 744 (3) + 747 (12) (*f, e*); 811 ($^1/_2$) (*e*); 1069 (8 *b*) (*f, e*); 1086 (8) (*e*); 1105 (12) (*f, e*); 1169 (5 *s*) (*e*); 1223 ($^1/_2$) (*e*); 1291 (3 *s*) (*e*); 1379 (1) (*e*); 1574 (12) (*f, e*); 1632 ($^1/_2$) (*e*); 3072 (1) (*e*).

Neu: 351 (3); Aufspaltungen 327 (5) + 331 (12); 744 (3) + 747 (12).

9. *Chlorbrombenzol* $Cl \cdot C_6H_4 \cdot Br$. A 291, m. F., t = 71; Ugd. ms., Sp. mst., n = 24.

$\Delta\nu$ = 261 (12) (*g, f,* ±*e*); 284 (5 *d*) (*f,* ±*e*); 333 (2) (±*e*); 396 (00) (*e*); 480 (00) (*e*); 624 (5) (*e*); 698 (00) (*e*); 730 (10) (*f, e*); 820 (0) (*e*); 1071 (8) (*f, e*); 1090 (12) (*f, e*); 1171 (5) (*e*); 1299 ($^1/_2$) (*e*); 1375 (0) (*e*); 1557 (5) (*e*); 1570 (5) (*e*); 1588 (1) (*e*).

Neu: 820 (0); 1299 ($^1/_2$), Aufspaltung 1557 (5) + 1570 (5).

10. *Dibrombenzol* $Br \cdot C_6H_4 \cdot Br$. A 288a, m. F., t = 70; $\vartheta \sim 100°$; Ugd. m., Sp. mst.; n = 18.

$\Delta\nu$ = 215 (10) (*f,* ±*e*); 272 (4 *d*) (±*e*); 310 (1) (*e*); 491 (00) (*e*); 624 (4) (*e*); 709 (10) (*f, e*); 809 (00) (*e*); 1066 (12) (*f, e*); 1172 (5) (*e*); 1290 ($^1/_2$) (*e*); 1368 (1 *b*) (*e*); 1565 (4 *d*) (*e*); 1600 (0) (*e*).

Keine neuen Linien.

11. *Hydrochinon-monomethyläther* $HO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. A 311, m. F., t = 81; A 312, m. F. C., t = 55. Ugd. m., Sp. mst.; n = 42.

$\Delta\nu$ = 251 (0) (*e*); 377 (4) (±*e*); 393 (2) (*e*); 437 (2) (*e*); 532 (0) (*e*); 642 (8) (*k, f, e*); 708 (4) (*k, e*); 798 (1) (*k, e*); 832 (10 *b*) (*k, f, e*); 850 (10 *b*) (*k, i, e*); 1040 ($^1/_2$) (*k, e*); 1166 (6) (*k, f, e*); 1182 (6) (*k, f, e*); 1262 (5 *b*) (*k, e*); 1296 (7 *b*) (*k, e*); 1450 ($^1/_2$) (*k, e*); 1597 (5) (*k, e*); 1618 (7) (*k, f, e*); 2837 (2) (*k*); 2948 (0 ?) (*k*); 3009 (0) (*k*); 3067 (3 *b*) (*k, e*).

Neu: 798 (1); Aufspaltungen: 1166 (6) + 1182 (6); 1597 (5) + 1618 (7).

12. *Fluoranisol* $F \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. A 205, m. F., t = 60; Ugd. s., Sp. m.; n = 21.

$\Delta\nu$ = 240 ($^1/_2$); 375 (5 *b*); 427 (4); 526 ($^1/_2$); 634 (4); 699 (2); 798 (1); 831 (10); 846 (3); 1034 ($^1/_2$); 1097 ($^1/_2$) ?; 1152 (4); 1180 (3); 1248 (5); 1294 (4); 1453 (2); 1600 (4); 1611 (1).

13. *Methylanisol* $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. A 214, m. F., t = 72; A 222, m. F. C., t = 48$^1/_2$. Ugd. s., Sp. st., n = 47.

$\Delta\nu$ = 236 (1) (*e*); 341 (4 *b*) (*k, e*); 419 (5) (*k, e*); 519 (1) (*e*); 638 (5) (*k, f, e*); 704 (2) (*k, e*); 818 (9) (*k, i, g, f, e*); 835 (4) (*k, e*); 1011 ($^1/_2$) (*e* ?); 1039 (1) (*e*); 1095 (1) (*e*); 1180 (6 *b*, dopp.?) (*k, e*); 1210 (6) (*k, i, e*); 1246 (2) (*k, e*); 1295 (3) (*k, i, e*); 1378 (5) (*k, i, e*); 1455 (2) (*k, e*); 1498 (0 ?) (*e*); 1584 (2) (*k, e*); 1611 (7) (*k, i, e*); 2738 (0) (*k*); 2921 (4) (*k*); 2945 (4) (*k* ?); 3011 (2) (*k*); 3062 (4 *b*) (*k*); 3071 (7 *b*) (*k*).

Neu: Aufspaltung 3062 (4 *b*) + 3071 (*b*).

14. *Chloranisol* $Cl \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. A 206, m. F., t = 54 ($^1/_2$); A 207, m. F. C., t = 39; Ugd. m., Sp. st.; n = 66.

$\Delta\nu$ = 143 (4) (*e*?); 212 (3) (±*e*); 309 (5) (*k,* ±*e*); 335 (5) (*k, i,* ±*e*); 366 (6) (±*e*); 418 (0?) (*e*); 498 (1) (*k, e*); 625 (6) (*k, e*); 636 (6) (*k, e*); 698 (4)

(*k*, *e*); 797 (12) (*k*, *i*, *f*, ± *e*) 829 (1) (*k*, *e*); 1006 (3) (*k*, *e*); 1034 (1) (*k*, *e*); 1091 (9) (*k*, *i*, *e*); 1100 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1168 (4) (*k*, *i*, *e*); 1181 (4) (*k*, *i*, *e*); 1244 (4) (*k*, *e*); 1292 (3) (*k*, *e*); 1404 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1440 (3) (*k*, *e*); 1458 (3) (*k*, *f*, *e*); 1492 (1) (*k*, *e*); 1580 (5) (*k*, *e*); 1594 (8) (*k*, *e*); 2836 (5) (*k*); 2937 (2) (*k*, *i*); 3010 (1) (*k*); 3064 (7 *b*) (*k*); 3075 (7 *b*) (*k*).

Neu: Aufspaltung 3064 (7 *b*) + 3075 (7 *b*).

15. *Bromanisol* $Br \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. A 203, m. F., t = 57; A 204, m. F. C., t = 41; Ugd. m., Sp. mst.; n = 67.

$\Delta\nu$ = 144 (5) (*e*?); 187 (3) (± *e*); 263 (10) (*k*, *i*, *f*, ± *e*); 323 (4) (*k*, ± *e*); 413 (0) (*e*?); 475 (1) (*e*); 506 (1) (*k*, *e*); 598 (4) (*k*, *e*); 628 (7) (*k*, *i*, *f*, ± *e*); 695 (1) (*k*, *e*); 789 (10) (*k*, *i*, *f*, *e*); 825 ($^1/_2$) (*e*); 1000 (4) (*k*, *e*); 1030 (4) (*k*, *e*); 1071 (8) (*k*, *i*, *e*); 1100 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1168 (6) (*k*, *i*, *f*, *e*); 1179 (2) (*k*, *f*, *e*); 1244 (5) (*k*, *e*); 1287 (3) (*k*, *e*); 1294 (3) (*k*, *e*); 1385 (1) (*e*); 1402 ($^1/_2$) (*e*); 1438 (3) (*k*, *e*); 1452 (3) (*k*, *e*); 1488 (2) (*k*, *e*); 1575 (6) (*k*, *f*, *e*); 1589 (6) (*k*, *f*, *e*); 2837 (1) (*k*?); 2935 (2) (*k*?); 3054 (4 *b*) (*k*); 3069 (7 *b*) (*k*).

Neu: 1100 ($^1/_2$) und die Aufspaltungen: 1168 (6) + 1179 (2), 1287 (3) + + 1294 (3), 1438 (3) + 1452 (3), 1575 (6) + 1589 (6); 3054 (4 *b*) + 3069 (7 *b*).

Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung 171: Benzolderivate XXVIII (Trisubstitution).

Von

K. W. F. Kohlrausch, w. M. d. österr. Akad. d. Wiss.

282. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 10. Jan. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jan. 1946.)

Mit der vorliegenden Abhandlung ist das vor einigen Jahren aufgestellte Arbeitsprogramm: „Polarisationsbestimmungen und Wiederholungsmessungen mit großer Dispersion an ein-, zwei und dreifach substituierten Benzolen" in experimenteller Hinsicht im wesentlichen erledigt, wenn auch infolge der Ungunst der äußeren Verhältnisse mancher schmerzliche Verzicht in Kauf genommen werden mußte. Geplant ist noch ein Bericht, der, ähnlich dem vor nun 9 Jahren vorgelegten,[1] alle mittlerweile erzielten Fortschritte zusammenfassend einen Überblick von höherer Warte aus über die Schwingungsspektren der einfacheren Benzolderivate, über deren Gesetzmäßigkeiten und Deutung ermöglichen soll. Die Ausführbarkeit dieses Vorhabens hängt aber heute stärker denn je von der Gestaltung der nicht-erschaubaren Zukunft ab.

Einigermaßen systematische Beobachtungen an trisubstituierten Benzolen wurden meines Wissens nur in Graz durchgeführt; es sei insbesondere verwiesen auf die Arbeiten *Dadieu-Kohlrausch-Pongratz*[2] (Dimethyl-amino und Dimethyl-oxy-benzol), *Kohlrausch-Pongratz*[3] (Dimethyl-cyan-, chlor-, brom-, jod-benzol), *Kohlrausch-Stockmair-Ypsilanti*[4], (1,3-Dichlor-4-X-Benzol, 1,4-Dichlor-2-X-Benzol und 1-Methyl-

[1] *K. W. F. Kohlrausch,* Physik. Z. **37**, 58 (1936).

[2] *A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch* und *A. Pongratz,* S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **141**, 113 (1932); Mh. Chem. **60**, 253 (1932).

[3] *K. W. F. Kohlrausch* und *A. Pongratz,* S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **143**, 275 (1934); Mh. Chem. **64**, 361 (1934).

[4] *K. W. F. Kohlrausch, W. Stockmair* und *Gr. Prinz Ypsilanti,* S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **144**, 654 (1935); Mh. Chem. **67**, 80 (1935).

4-Chlor-2-X-Benzol), auf die Beobachtungen am mechanischen Modell von *Trenkler*[5] sowie auf die theoretische Behandlung der Schwingungen von 1,3,5-X-Benzol bei *Trenkler*,[5] *Burkard*,[6] *Herz-Wagner*.[7] Ferner wurde kürzlich eine vorläufige Analyse der Spektren von 1,3-Dimethyl-5-X-Benzol in einer Mitteilung von *Herz-Kohlrausch*[8] gegeben.

Seither wurde eine zwar nicht umfangreiche, aber wertvolle Ergänzung der experimentellen Grundlagen durch Polarisationsbestimmungen und Beobachtung mit großer Dispersion an 1,3-Dimethyl-5-X-Benzol mit X = NH_2, OH, Cl, Br, J, sowie durch Ergänzungsmessungen an 1,3,5-Trichlor- und Tribrombenzol geschaffen; die ermittelten Zahlendaten sind im Anhang zusammengestellt. An Hand dieser und älterer Beobachtungen sowie durch Sammlung der in der Literatur verstreuten theoretischen Beiträge soll nun eine etwas eingehendere Analyse der Spektren trisubstituierter Benzole versucht werden.

Diskussion der Ergebnisse.

I. Die modellmäßige Erwartung.

1. *Die Symmetrieeigenschaften der Schwingungen.* Wenn ohne unübersichtliche Verweisungen auf andere Abhandlungen ein Verständnis für die späteren Ausführungen vermittelt werden soll, läßt sich die neuerliche Anführung der Symmetrietabelle (vgl. Mitteilung 141[8]) kaum umgehen. Tabelle 1 enthält in Spalte 1 die Klasseneinteilung und Frequenzen der Schwingungen des Stammkörpers C_6H_6; im Ultrarot beobachtete Linien sind rund, unbeobachtbare und daher indirekt erschlossene Frequenzen (vgl. z. B. Mitteilung 131[9]) sind eckig geklammert. Spalte 2 enthält die Frequenzverteilung auf die Rassen der Symmetrie D_{3h}, d. i. für 1,3,5-tri-X-Benzol; dabei sind je 3 γ-, δ-, ν-Schwingungen des Benzols in Kettenschwingungen übergegangen; Γ_4, ω_{10}, ω_{11} treten schon bei Mono-, Γ_5, ω_{12}, ω_{13} bei Di-, Γ_6, ω_{14}, ω_{15} bei Tri-Substitution auf. In der 3. Spalte ist die Frequenzverteilung auf die Rassen von C_{2v} in 1,3-$X_2C_6H_3$-5-Y und 1,3-$X_2C_6H_3$-2-Y angegeben; Γ_6, ω_{14}, ω_{15} gehen beim Übergang zum Radikal 1,3-$X_2C_6H_3$ nach Null (Spalte 4).

2. *Frequenzverteilung und Schwingungsformen.* Für die meisten der substituierten Benzole ist wegen starker Erniedrigung der Symmetrie eine Berechnung der Schwingungsformen kaum ausführbar. Auch die

[5] *F. Trenkler*, Physik. Z. **37**, 338 (1936) und unveröffentlichte Dissertation Graz.

[6] *O. Burkard*, Proc. Indian Acad. Sci. **8**, 330 (1938).

[7] *E. Herz* und *J. Wagner*, Akad.d. Wiss. Wien, im Druck.

[8] *E. Herz* und *K. W. F. Kohlrausch*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **151**, 109 (1942); Mh. Chem. **74**, 175 (1942).

[9] *K. W. F. Kohlrausch* und *H. Wittek*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **150**, 75 (1941); Mh. Chem. **74**, 1 (1941).

Tabelle 1. Symmetrie-Übergang Benzol → 1,3,5- und 1,3,2-Derivate.

D_{6h}: C_6H_6		D_{3h}: 1, 3, 5-$C_6H_3X_3$		C_{2v} {1, 3-$X_2C_6H_3$-5 Y / 1, 3-$X_2C_6H_3$-2 Y		1, 3-$X_2C_6H_3$
A_{1g}	$\omega_4 = 922$; $\nu_3 = 3063$	A_1'	$\omega_3\ \omega_4\ \omega_{13}$	A_1	$\omega_1\ \omega_3\ \omega_4\ \omega_6\ \omega_7$	$\omega_{15} \to 0$
B_{1u}	$[\omega_3 \simeq 1009]$; $[\nu_4 \simeq 3060]$	p, ia	ν_3	p, a	$\omega_{12}\ \omega_{13}\ \omega_{15}$	
E_g^+	$\omega_{1,2} = 606$; $\delta_{3,4} = 1176$	E′	$\omega_{1,2}\ \omega_{5,6}\ \omega_{7,8}$		δ_3	
	$\omega_{7,8} = 1595$; $\nu_{5,6} = 3047$		$\omega_{10,12}\ \omega_{14,15}$		$\nu_1\ \nu_3$	
E_u^-	$(\omega_{5,6} = 1485)$; $(\delta_{5,6} = 1037)$	dp, a	$\delta_{3,4}$	B_1	$\omega_2\ \omega_5\ \omega_8\ \omega_9$	$\omega_{14} \to 0$
	— $(\nu_{1,2} = 3080)$		$\nu_{1,2}$	dp, a	$\omega_{10}\ \omega_{11}\ \omega_{14}$	
A_{2g}	— $[\delta_1 \simeq 1320]$	A_2'	$\omega_9\ \omega_{11}$		δ_2 und δ_4 bzw. δ_1	
B_{2u}	$[\omega_9 \simeq 1680]$; $[\delta_2 \sim 1400]$	v, ia	δ_2		ν_2	
A_{1u}	— —	A_1''	—	A_2	$\Gamma_2\ \Gamma_4$	
B_{1g}	— —	v, ia		dp. ia	γ_2	
E_u^+	$[\Gamma_{1,2} \simeq 406]$; $[\gamma_{4,5} \simeq 690]$	E″	$\Gamma_{1,2}\ \Gamma_{4,5}$			
E_g^-	— $\gamma_{2,3} = 850$	dp, ia	$\gamma_{2,3}$	B_2	$\Gamma_1\ \Gamma_3\ \Gamma_5\ \Gamma_6$	$\Gamma_6 \to 0$
A_{2u}	— $(\gamma_6 = 671)$	A_2''	$\Gamma_2\ \Gamma_6$	dp, a	$\gamma_1\ \gamma_3$	
B_{2g}	$[\Gamma_3 \simeq 500]$; $[\gamma_1 \simeq 780]$	v, a	γ_1			
1		2		3		4

*Trenkler*schen Versuche[5] am mechanischen Modell zeitigten bei diesen Systemen mit 7 oder mehr Massen im allgemeinen nur unsichere Ergebnisse; in einigen Fällen waren sie aber so gut reproduzierbar, daß doch ein gewisses Vertrauen in die Aussagen gerechtfertigt ist. So gilt (vgl. auch Abb. 6 in Lit. 1) für Mono-, ortho-, meta-, para-, 1,3,5- und 1,2,3-Substitution gemeinsam das Folgende: Die bekannten Schwingungsformen der Benzolkette, die zu ω_5, ω_6, ω_7, ω_8, ω_9 gehören, bleiben auch bei Substitution erhalten und sind fast ausnahmslos gut erkennbar; die Substituentenmassen verharren bei ω_5, ω_7, ω_8, ω_9 in nahezu völliger Ruhe. In bezug auf die Bewegung der Ringmassen liegen die Verhältnisse ähnlich, wenn auch nicht so deutlich ausgeprägt, bei ω_1 und ω_2. Anzumerken ist, daß die in den Molekülspektren bisher noch nie einwandfrei identifizierte Frequenz ω_9 im mechanischen Modell ganz entsprechend der rechnerischen Erwartung stets etwas höher als $\omega_{7,8}$ gefunden wird. — Ferner ist festzustellen, daß die erstmalig im Monobenzol auftretende Kettenschwingung ω_{11} gleichfalls bei weiterer Substitution erhalten bleibt und einer durch die Gegenbewegung der Massen X kompensierten Rotationsbewegung der Ringmassen entspricht.

Verläßlichere Auskunft gibt die Modell-*Berechnung*, doch ist diese mühsam und bisher nur für die totalsymmetrischen Schwingungen der symmetrisch in 1,3,5 substituierten Benzolkette ausgeführt. Wegen der grundsätzlichen Bedeutung dieser Ergebnisse, die bis zu einem gewissen Grade vermutlich auch auf andere Derivate übertragbar sein dürften und bisher nur in einer wenig zugänglichen Zeitschrift veröffentlicht wurden, seien sie hier in etwas geänderter Form wiedergegeben.

Burkard[6] berechnete für die Kette 1,3,5-C_6X_3 mit den Massen m(X) = $= 1,2,4,8,15,36,\infty$, M(CH) = 13, M'(C) = 12 und den Federkräften F(C · C) = 7,65, D(C · C · C) = 0,65, f(C · X) = 4,45,10^5 Dyn/cm den Gang der totalsymmetrischen Frequenzen $\omega_4 \to \omega_{13}$, $\omega_3 \to \omega_4$, $\nu \to \omega_4$ bei Variation der Substituentenmasse m(X) von 1 bis ∞ nach den Frequenzformeln:

$$\sum n^2 = x\frac{M+M'}{2M'} + y\left(1+\frac{m}{M'}\right) + z\frac{M+M'}{2M'} \qquad x = \frac{F}{M}$$

$$\sum n^2 n^2 = xy\frac{M+M'+m}{2M'} + yz\frac{M+M'+m}{2M'} + xz\frac{M}{M'} \qquad y = \frac{f}{m}$$

$$\pi n^2 = xyz\frac{M}{M'} \qquad z = \frac{12D}{M}$$

Für M = M' gehen diese Formeln in die von *Herz-Wagner*[7] (vgl. weiter unten) benutzten über. Nach Ermittlung der Frequenzwerte wurden letztere zur Bestimmung der relativen Amplituden r_1, r_2, r_3 der Massen M', M, m in der Basiszelle verwendet und aus diesen nach $V_1(F) = \frac{3}{4}F(r_1 +$

$+ r_2)^2$, $V_2(f) = \frac{3}{2} f (r_3 - r_1)^2$, $V_3(\mathrm{D}) = 9\,\mathrm{D}\,(r_2 - r_1)^2$ jene Anteile der Gesamtarbeit $V = V_1 + V_2 + V_3$ berechnet, die als Verzerrungsarbeit auf die Beanspruchung der Federkräfte F, f, D entfallen; dabei wurden die Elongationen positiv angesetzt, wenn sie gegen das Molekülzentrum gerichtet sind. Für die vorliegenden Zwecke wurde weiters $V = h\omega$ gesetzt und hieraus zunächst der Absolutwert für V_i und die Amplituden R_i bestimmt. Das Ergebnis dieser stellenweise recht empfindlichen Zahlenrechnung ist bezüglich Frequenz und perzentueller Potentialverteilung in Tabelle 2, bezüglich Frequenz und absoluter Amplituden (in 10^{-10} cm; Strecken kleiner als $0{,}1 \cdot 10^{-10}$ sind nur als Punkte eingezeichnet) in Abb. 1 zusammengestellt.

Tabelle 2. Frequenzen ω und Potentialverteilung V (in Prozent) für die totalsymmetrischen Schwingungen der Kette 1,3,5-C_6X_3.

	m =	1	2	4	8	15	36	∞
$\nu_4 \to \omega_3$	ω =	2884	2151	1707	1486	1397	1347	1316
	$V_1(F)$ =	0,67	2,68	8,82	18,15	24,4	28,6	31,3
	$V_2(f)$ =	98,8	94,6	82,5	63,5	50,8	41,9	36,2
	$V_3(D)$ =	0,67	2,68	8,87	18,5	24,9	29,6	32,5
$\omega_3 \to \omega_4$	ω =	1009,4	1007,1	1006,8	1006,7	1006,7	1006,7	1006,7
	$V_1(F)$ =	7,56	42,5	48,0	49,55	50,5	50,7	51,0
	$V_2(f)$ =	0,32	0,04	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
	$V_3(D)$ =	92,2	57,5	52,0	50,4	49,5	49,4	49,0
$\omega_4 \to \omega_{13}$	ω =	1000	949	846	697	534	357	0
	$V_1(F)$ =	92,3	55,1	43,7	32,8	26,0	21,55	18,3
	$V_2(f)$ =	1,0	5,25	17,3	36,1	48,9	57,5	63,6
	$V_3(D)$ =	6,8	39,75	39,0	31,2	25,2	20,95	17,9

Die Aussagen von Tabelle 2 und Abb. 1 sind aufschlußreich und verdienen eine etwas nähere Betrachtung; und zwar sind es insbesondere die Fälle mit m (X) > 8, die im Rahmen dieser, die *substituierten* Benzole behandelnden Untersuchungsreihe vermehrtes Interesse beanspruchen.

Für $m > 8$ gehören die X-empfindlichen Frequenzen, nämlich ω_3 und ω_{13} zu mehr oder weniger rein ausgeprägten „1,3,5-Schwingungen", bei denen die Atome C_2, C_4, C_6 in Ruhe bleiben und gewissermaßen Schwingungsknoten bilden; bei ω_3 schwingen m (X) und M' im Gegen-, bei ω_{13} im Gleichtakt. Für m (X) > 15 stecken in beiden Fällen durchschnittlich 50% der Verzerrungsarbeit in der Bindung f (C · X), wobei aber der V_2-Anteil mit wachsendem m (X) bei ω_3 langsam ab-, bei ω_{13} langsam zunimmt.

Dagegen ist die so überraschend konstante Frequenz $\omega_3 \to \omega_4$ für m (X) $\geqq 8$ eine 2,4,6-Schwingung, bei der die Atome der CX-Bindung

in Ruhe verharren, die Bindungen unbeansprucht sind und $V_2 \simeq 0$ wird. Die unmittelbare Ursache dieser Frequenzkonstanz liegt in dem Umstand,[10] daß in Benzol selbst die beiden trigonal symmetrischen Schwingungsformen ω_4 und ω_3, die bei 1,3,5-Substitution gleichrassig werden, die sehr benachbarten Frequenzwerte $\omega_4 = 992$ und $\omega_3 = 1009$ aufweisen.

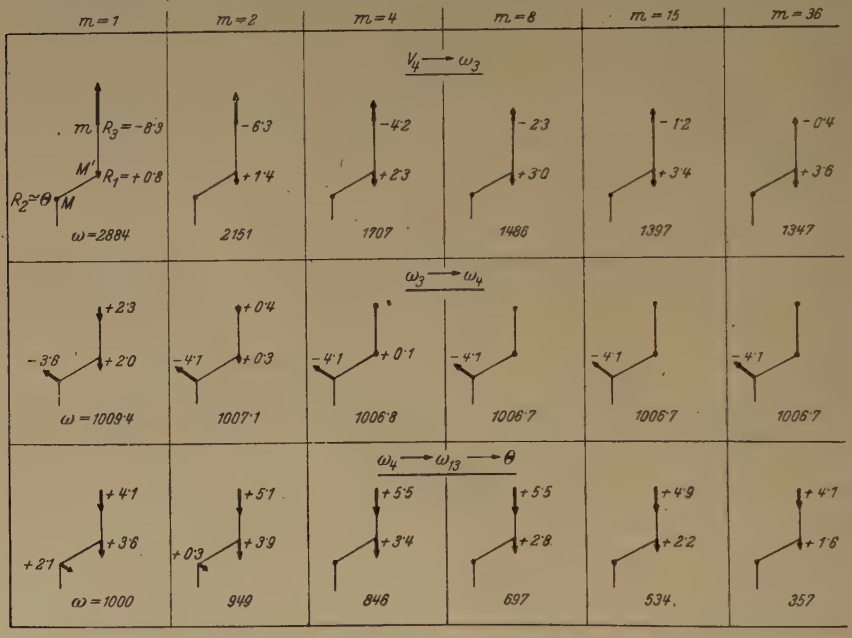


Abb. 1. Die Massen-Amplituden in der Basiszelle von 1, 3, 5-C_6X_3 für die totalsymmetrischen Kettenschwingungen. Die in 10^{-10} cm angegebenen Elongationen sind gegenüber dem Normalabstand s (C.C) in ungefähr 10-fach vergrößerndem Maßstab eingezeichnet.

Da z. B. im einfachen Valenzkraftmodell des Kohlenstoff-Sechsringes C_6 diese beiden Frequenzen bekanntlich durch:

$$n_4^2 = \frac{F}{M} \quad \text{bzw.} \quad n_3^2 = \frac{12\,D}{M}$$

gegeben sind, so geht Frequenzgleichheit $\omega_4 \simeq \omega_3$ auf die zufällige dynamische Eigenschaft des Benzolringes zurück, daß $F \simeq 12\,D$ *ist.* — Auch im 1,3,5-Derivat sind die Folgen dieser Beziehung formelmäßig leicht zu übersehen, wenn man sich auf das einfachste Modell beschränkt und in den oben angegebenen Frequenzformeln *Burkards* $M = M'$ setzt. In diesem Fall erhält man:

$$\sum n^2 = x + a\,y + z; \quad \sum n^2\,n^2 = x\,y\,\frac{1+a}{2} + y\,z\,\frac{1+a}{2} + x\,z;$$

[10] Vgl. dazu: *K. W. F. Kohlrausch*, Naturwiss. **25**, 635 (1937).

$$\Pi n^2 = x\,y\,z; \quad \text{mit } a = 1 + \frac{m}{M}.$$

Wie man sich leicht überzeugt, spaltet nun für $x = z$ (also für $F = 12\,D$) die zugehörige Gleichung dritten Grades auf in eine lineare und eine quadratische:

$$n^2 = x \text{ bzw. } = z; \quad n^2 + n^2 = x + a\,y; \quad n^2 \cdot n^2 = x\,y.$$

Erstere liefert die von m (X) unabhängige Frequenz ω_4, letztere zwei

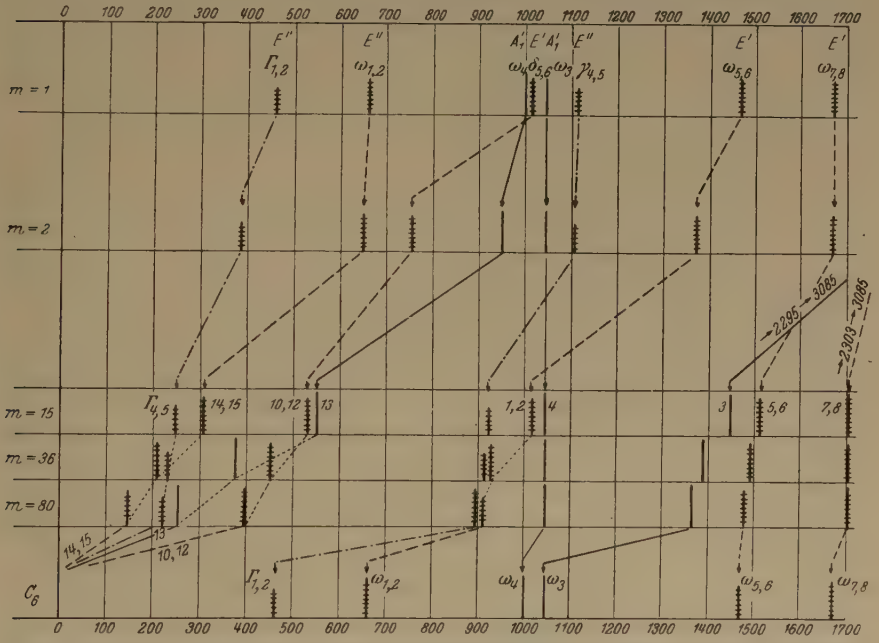


Abb. 2. Erwartungsspektren für das einfache Valenzkraftmodell der Kette von 1, 3, 5-C_6X_3. Quergestrichelte Linien (Klasse E′, E″) werden depolarisiert erwartet. Die Frequenzwerte von $\omega_{7,8}$ sind um 100 cm^{-1} nach höheren Werten zu versetzen.

Frequenzen, die sich so verhalten, wie wenn eine Bindung mit der Charakteristik $a\,y$ mit Hilfe einer an C befestigten Feder F an eine starre Wand longitudinal befestigt wäre.

In der Potentialverteilung (Tabelle 2) äußert sich die zufällige Modell-Eigenschaft $F \simeq 12\,D$ dadurch, daß dann für $V_1 = \frac{3}{4} F\,(R_1 + R_2)^2$ und $V_3 = 9\,D\,(R_2 - R_1)^2$ die Beziehung $V_1 \simeq V_3$ gilt, falls $|R_1 + R_2| \simeq |R_2 - R_1|$ ist, falls also zwischen R_1 und R_2 ein hinreichender Größenunterschied besteht; dies ist für alle drei Frequenzen für die Fälle m (X) $\geqq 4$ erfüllt.

Was die restlichen Normalschwingungen der Kette von 1,3,5-C_6X_3 anbelangt, so ist für sie nur die Frequenzverteilung in Abhängigkeit von

der variablen Masse m (X) in der Arbeit von *Herz-Wagner*[7] mitgeteilt worden. Und zwar berechnet nach dem einfachsten Valenzkraftmodell mit $M = M' = 12$, $s(C \cdot C) = s(C \cdot X)$, $F = 7{,}6$, $D = 0{,}65$, $f = 5{,}1$, $d = 0{,}77$, $G = 0{,}23$, $g = 0{,}34 \cdot 10^5$ Dyn/cm; die Ergebnisse dieser Auswertung liegen der im nächsten Abschnitt zu Vergleichszwecken verwendeten Abb. 2 zugrunde.

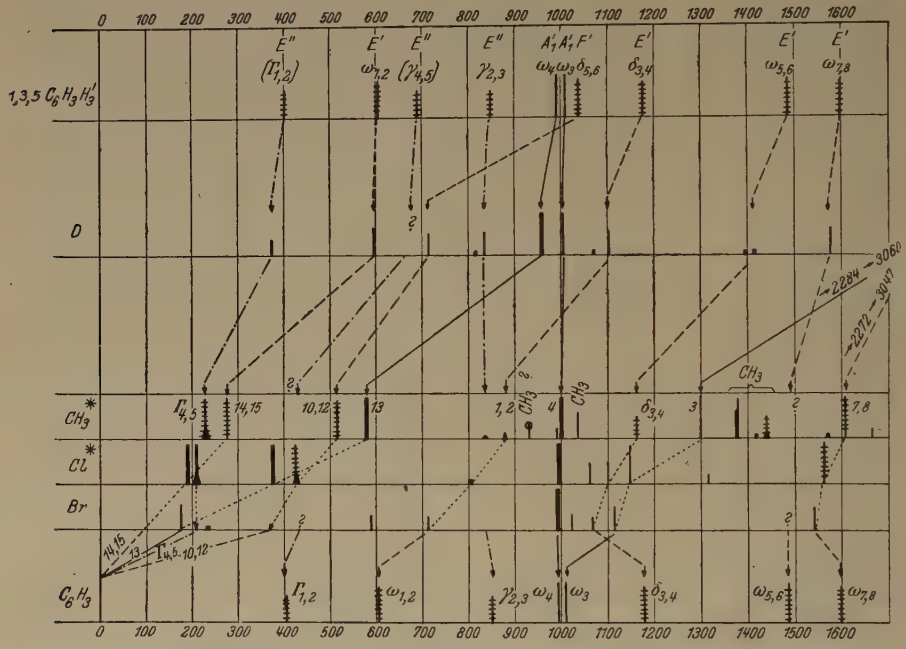


Abb. 3. Die Molekülspektren für 1, 3, 5-$C_6H_3X_3$ mit X = H', D, CH_3, Cl, Br. Für X = CH_3 und Cl liegen Polarisationsmessungen vor.

II. Der experimentelle Befund und seine Deutung.

3. *Die Molekülsymmetrie D_{3h}; 1,3,5-tri-X-Benzol.* Die experimentellen Grundlagen sind hier leider nur spärlich. Für 1,3,5-$C_6H_3X_3$ liegen Beobachtungen vor für X = OH, OCH_3, CH_3, Cl, Br, doch sind als hinreichend vollständig und verläßlich nur die Ergebnisse für symmetrisches Trimethyl- und Trichlorbenzol anzusehen. Sie sind zusammen mit dem im tiefen Bereich unvollständigen Befund an Tribrombenzol und mit den Angaben von *Bailey*[11] bzw. *Langseth-Lord*[12] über Trideuterobenzol in Abb. 3 eingetragen und den Erwartungsspektren (*Herz-Wagner*[7]) in Abb. 2 gegenübergestellt.

[11] *C. R. Bailey* u. a., Nature **139**, 880 (1937).

[12] *A. Langseth* und *R. C. Lord*, Medd. Danske Vidensk. Selsk. **16**, Nr. 6 (1938).

Beim Vergleich beider Abbildungen ist zu beachten, daß im Modell (Abb. 2) erstens die Raman-aktiven Methinfrequenzen $\gamma_{2,3}$ und $\delta_{3,4}$ fehlen, da die Rechnung nur die „Kette„ C_6X_3 erfaßt, die nur für X = 1 CH-Frequenzen aufweist; und daß zweitens weder eine Variation von $f(C \cdot X)$, noch von $F(C \cdot C)$ noch vom Atomdistanzverhältnis $s(C \cdot C)/s(C \cdot X)$ berücksichtigt ist. Daher ist einerseits die X-Empfindlichkeit im Modellspektrum geringer sowie ein Frequenzgang, wie z. B. bei $\omega_{7,8}$ in Abb. 3, nicht vorhanden. Anderseits ist der spektrale Übergang von stellenweise anderer Art, da z. B. im Modell die Benzolfrequenz $\omega_{5,6}$ nach $\omega_{1,2}$ verschoben wird, während im Molekül der nach $\omega_{1,2}$ zielende Linienzug von der gleichrassigen Schwingung $\delta_{3,4}$ ausgehen muß.

In bezug auf die Molekülspektren (Abb. 3) sei bemerkt: Nach *Bailey* ist im Trideuterobenzol 712 ultrarot inaktiv, 834 dagegen aktiv; danach hätte es den Anschein, als ob erstere Linie eher zu $\gamma_{4,5}(D)$, Klasse E" (dp, ia), letztere zu $\gamma_{5,6}(D)$, Klasse E' (dp, a), zuzuordnen wäre; doch ist der Frequenz*gang* mit dieser Deutung in weniger gutem Einklang. — Die Zuordnung der tiefsten Frequenzen $\Gamma_{4,5}$, $\omega_{14,15}$, $\omega_{10,12}$ beruht teils auf den Erfahrungen mit dem mechanischen Modell, teils auf dem Vergleich mit den Aussagen von Abb. 2 und 4. — Die Frequenzen des nach $\omega_{1,2}$ zielenden Linienzuges sind unerwartet schwach vertreten, soferne nicht die Zuordnung unrichtig ist und sie gänzlich fehlen. Ebenso wurden die zu den Übergängen $\gamma_{4,5} \rightarrow \Gamma_{1,2}$, $\gamma_{2,3} \rightarrow \gamma_{2,3}$, $\omega_{7,8} \rightarrow \omega_{5,6}$ gehörigen Linien, obwohl Raman-aktiv, nicht oder nur andeutungsweise beobachtet. — $\gamma_{3,4}$ scheint, Richtigkeit der Zuordnung vorausgesetzt ($\Delta\nu \sim 1100$ in X = Cl wurde nicht depolarisiert befunden!), für X = CH_3, Cl, Br überraschend stark X-empfindlich. — Die Frequenzen 1060 (X = Cl) und 1020 (X = Br) bleiben unerklärt. Schließlich ist die Modelldarstellung für $\gamma_{4,5}$ in Abb. 2 offensichtlich nicht zureichend.

Im allgemeinen aber, in bezug auf den ganzen spektralen Typus betreffend Frequenz- und Polarisationsverteilung, entspricht die Beobachtung (Abb. 3) doch recht gut der in allerdings sehr vereinfachter Weise gewonnenen Erwartung (Abb. 2).

Bezüglich der Absorptionsspektren liegt eine freilich nur wenig präzise Angabe von *Lecomte*[13] vor. Nach ihm findet man im Bereich 500 → 1350 cm^{-1} bei den 1,3,5-Derivaten folgende Linienzüge: a) 645 → → 689 (st); b) 713 → 837 (st); c) 847 → 940 (st?); d) 1065 → 1155 (mst. oder st.). Da nur die Klassen E' und A_2" (vgl. Tabelle 1) ultrarot-aktiv sind, kann man zwar die Linienfolge b als $\omega_{1,2}$ und d als $\delta_{3,4}$ agnoszieren, kann aber a und c als *Grund*töne nicht unterbringen. — Die Linien der Klassen A_2' sind erwartungsgemäß optisch inaktiv.

4. *Die Molekülsymmetrie* C_{2v}; 1,3-*Dimethyl*-5-*X und* 2-*X*-*Benzol.*

---

[13] *J. Lecomte*, C. R. Acad. Sci. Paris **206**, 1568 (1938).

Für 1,3-*Dimethyl*-5-*X*-*Benzol* ist wegen der Symmetrieerniedrigung $D_{3h} \rightarrow C_{2v}$ zu erwarten (vgl. Tabelle 1), daß alle in 1,3,5-Trimethylbenzol verbotenen Linien aktiv werden und alle entarteten Schwingungen aufspalten, wobei insbesondere die ebenen der Klasse E' je eine polarisierte und depolarisierte Linie liefern sollten.

Als Stammkörper des in Abb. 4 dargestellten spektralen Überganges wurde ein in 1,3,5-Stellung gestörtes Benzol (D_{3h}) gewählt, in dem die

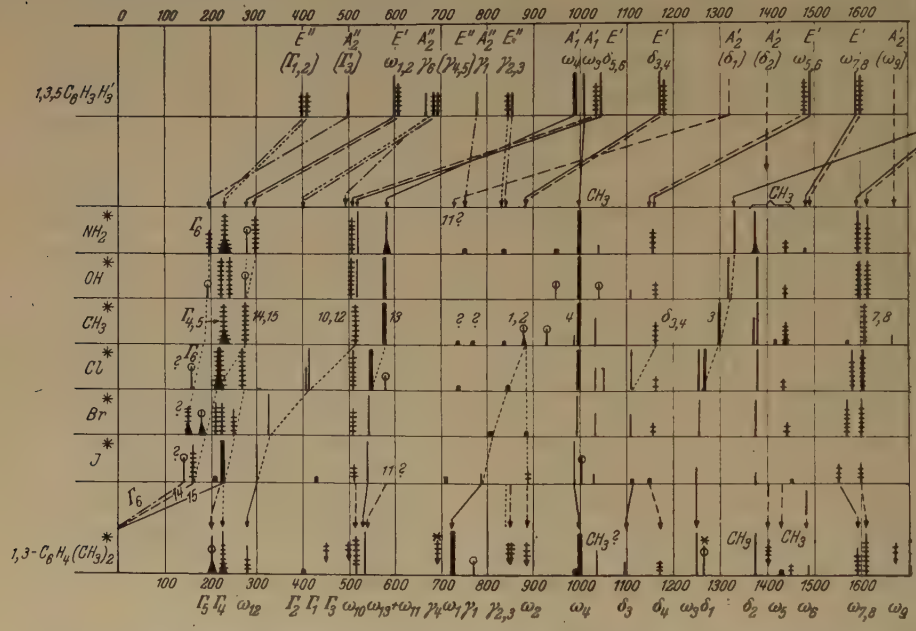


Abb. 4. Der spektrale Übergang 1, 3, 5-$C_6H_3H_3' \rightarrow$ 1,3 $(CH_3)_2$-C_6H_3-5X $\rightarrow$ 1,3 $(CH_3)_2$-C_6H_3-Radikal (m-Xylol); die in letzterem mit * bezeichneten Linien (γ_4, δ_1) sollten im Radikal fehlen; das Zeichen ↓ bedeutet erwartete, aber nicht beobachtete Linien.

Klassen E', E'' noch entartet, A_2' und A_2'' nur im Ultrarot beobachtbar sind. Der Übergang zum Xylidin wurde zunächst noch so ausgeführt, wie wenn auch diesem noch die (Pseudo-) Symmetrie D_{3h} zukäme. In der Tat sind die eintretenden Aufspaltungen der in D_{3h} entarteten Rassen erst bei Anwendung großer Dispersion beobachtet worden, während die Klassen A_2', A_2'' im allgemeinen (Ausnahme $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_6$) unbeobachtbar bleiben. Erst bei den schweren Substituenten Cl, Br, J werden die Aufspaltungen von $\omega_{14,15}$, $\omega_{10,12}$, $\omega_{1,2}$(?), $\delta_{3,4}$, $\omega_{7,8}$ deutlich. So wie bei symmetrischer Substitution fehlen aber, oder sind nur sehr wenig intensiv die im Radikal nach ω_{11}, ω_1, ω_2, ω_5, ω_6, ω_9, Γ_1, Γ_2, Γ_3, γ_1, $\gamma_{2,3}$, δ_2 zielenden Linienzüge. — Unerklärt bleiben die Ramanlinien 1050 für X = Cl, 1005 für X = J. — Im übrigen treten keine wesentlichen

Anomalien auf. Die Konstanz der Linie 1000 ist selbstverständlich, da ja z. B. $1,3(CH_3)_2$-C_6H_3-5 Cl als Übergangsspektrum zwischen $1,3,5$-$C_6H_3X_3$ mit $X = CH_3$ und $X = Cl$ eingeschaltet gedacht werden kann, wobei der Übergang zwischen deren konstanten Linien um 1000 (Abb. 3) gewahrt werden muß.

Für 1,3-*Dimethyl*-2-*X*-*Benzol* fehlen sowohl die Beobachtungen mit großer Dispersion als die ϱ-Bestimmungen. Der Polarisationszustand ist allerdings indirekt dann bestimmt, wenn und insoweit sich der spektrale

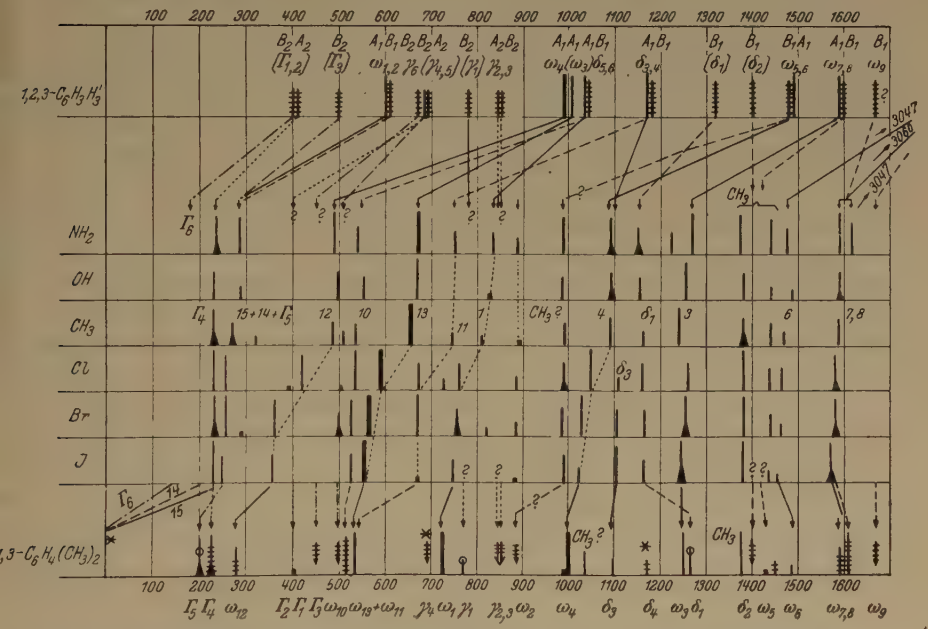


Abb. 5. Der spektrale Übergang: 1, 3, 2-$C_6H_3H_3' \rightarrow 1,3\ (CH_3)_2$-$C_6H_3$-$2X \rightarrow 1,3\ (CH_3)_2$-$C_6H_4$-Radikal. Die im m-Xylol-Spektrum mit * bezeichneten Linien γ_4 und δ_4 sollten im Radikalspektrum fehlen; die mit ↓ bezeichneten Linien wurden entgegen der Erwartung nicht beobachtet.

Übergang zum gleichsymmetrischen meta-Xylol, dessen ϱ-Verteilung bekannt ist, zweifelsfrei durchführen läßt. Danach sollten von den ebenen Schwingungen depolarisiert sein die zu ω_{14}, ω_{10}, ω_{11}, ω_2, δ_1, δ_2, ω_5, ω_8, ω_9 (vgl. auch Tabelle 1, Spalte 3) des Radikals führenden Linienzüge; δ_2, ω_5, ω_9 blieben unbeachtet, ω_{14} scheint mit ω_{15}, ω_7 mit ω_8 zu koinzidieren. Ob die Zuordnung zu ω_2 ($\Delta\nu \sim 990$) richtig ist, ist zweifelhaft, da eine Linienfolge ganz gleicher Art ($\Delta\nu \sim 985$, $\varrho > 6/7$) auch in ortho $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot X$ auftritt und dort *nicht* zu ω_2 gehört. Vielleicht handelt es sich um eine $\delta(CH_3)$-Frequenz, deren Fehlen in m-Xylol allerdings befremdet.

Der tiefste Frequenzbereich ist — wohl hauptsächlich wegen des zu

kleinen Auflösungsvermögens — unvollständig; davon und von der oberwähnten ω_2 betreffenden Unklarheit abgesehen, läßt sich der spektrale Übergang widerspruchsfrei durchführen bis auf eine Ausnahme: Zum Unterschied gegenüber den Verhältnissen beim 1,3,5-Derivat, bei dem δ_5, δ_6 und δ_1 in Kettenschwingungen übergehen, ist dies hier für δ_5, δ_6 und δ_4 zu erwarten; $\delta_4 \sim 1170$ sollte somit im Spektrum fehlen (Zeichen * im Radikal) und dafür $\delta_1 \sim 1260$ auftreten Doch ist, wie Abb. 5 zeigt, das Umgekehrte der Fall.

Verwiesen sei ferner noch auf den Umstand, daß die Frequenzbezeichnung im Falle gleichartiger 1,2,3-Substitution offenbar nicht eindeutig ist. Denn es gehört z. B. Hemimellithol sowohl in die Reihe 1,3-$(CH_3)_2$-C_6H_3-2-X als in die Reihe 1,2-$(CH_3)_2$-C_6H_3-3 X. Da es nun für die mit Variation von X eintretende Änderung der Schwingungsformen nicht gleichgültig sein wird, welche der Methylgruppen durch X ersetzt wird, kann eine bestimmte zu $X = CH_3$ gehörige Frequenz beim Übergang zum meta-Xylol (X an Stelle 2) in eine andere Frequenz münden als beim Übergang zum ortho-Xylol (X an Stelle 3); z. B. im einen Fall in ω_1 im anderen Fall in ω_2. Dieser Mehrdeutigkeit könnte man durch den Doppelindex ω_1^2 gerecht werden. Am Beispiel des Pseudocumols, das sogar drei Reihen (1,3-Dimethyl-4X, 1,2-Dimethyl-4X, 1,4-Dimethyl-2X) mit den Radikalen m-, o-, p-Xylol angehört, zeigt die Erfahrung, daß man mit zwei indizierenden Ziffern das Auslangen findet.

5. *Die Molekülsymmetrie C_s; ebene Tribenzole ohne weiteres Symmetrieelement.* Bearbeitet[2, 3, 4] wurden die Reihen: 1,3-Dimethyl-4X-, 1,2-Dimethyl-4X-, 1,4-Dimethyl-2X-, 1-Methyl-4-Chlor-2X-, 1,4-Dichlor-2X- und 1,3-Dichlor-4X-Benzol, alle mit den Substituenten $X = NH_2$, OH, CH_3, Cl, Br, J. — Die erhöhten Zuordnungsschwierigkeiten, die sich infolge Erniedrigung der Symmetrie und Fehlens von Beobachtungen mit großer Dispersion bzw. von ϱ-Bestimmungen einstellen, werden mindestens zum Teil dadurch kompensiert, daß sich in fast allen Reihen zwei oder drei Vertreter vorfinden, die auch Glieder anderer Reihen sind. Von ihnen kann man verlangen, daß Frequenzen, die im günstiger gelegenen Falle als zu Γ-, bzw. ω- bzw. δ-Schwingungen gehörigen erkannt werden können, auch in der für die Deutung ungünstigeren zweiten Reihe zu Γ-, ω-, δ-Schwingungen gehören. So daß dadurch, daß die Zuordnung, wenn sie richtig sein soll, mehrere Bedingungen zu erfüllen hat, eine merklich vergrößerte Gewähr für die Korrektheit des Endergebnisses geboten ist. — Innerhalb jeder dieser Gruppen, insbesondere bei den ω-Schwingungen, muß allerdings die oben erwähnte Mehrdeutigkeit in Kauf genommen und z. B. durch Anbringung des Doppelindex gekennzeichnet werden. Charakteristisch und wohl in der Natur der Sache gelegen ist es, daß mindestens in den obigen bekannten sechs Reihen nur die Index-Kombinationen $\omega_{1\,2}^{1\,0}$, $\omega_{1\,0}^{1\,2}$, ω_1^2 auftreten. Die

Paare ω_{10}, ω_{12} und ω_1, ω_2 gehören speziell in symmetrischem Tribenzol (Abb. 3) zu entarteten Schwingungen.

Gestützt auf die erwähnten Hilfen läßt sich der spektrale Übergang zu den jeweiligen Radikalspektren und damit die Zuordnung in allen sechs Reihen gleichfalls fast widerspruchslos durchführen. Um dies darzutun, müßte man die Abhandlung durch weitere 6 Abbildungen von der Art wie Abb. 3, 4, 5 belasten, was wohl nicht angängig sein dürfte; vielleicht läßt sich dies bei anderer Gelegenheit nachholen.

Ein Nebenergebnis dieser Studie über dreifach substituierte Benzole ist der Gewinn interpolierter Zahlenwerte für die bisher nicht bearbeiteten, in die analysierten Reihen passenden Derivate mit X = F. Manche dieser Raman-Spektren können mit erheblicher Sicherheit vorausgesagt werden. Auf die Wiedergabe der so gewonnenen Zahlen in extenso werde verzichtet und nur das interessanteste, allerdings auch am wenigst genau bestimmbare Beispiel des symmetrisch substituierten Trifluorbenzols angeführt. Die interpolierten Werte mit Anführung des mutmaßlichen Frequenzspielraumes, der relativen Intensität und des Polarisationszustandes sind:

240 ± 5 (*mst, dp*); 285 ± 5 (*mst, dp*); 540 ± 15 (*mst, dp*); 590 ± 5 (*sst, pp*) ; 890 (?, *ss, dp*); 995 ± 5 (*sst, pp*); 1180 ± 20 (*s, dp*); 1320 ± 15 (*mst, p*); 1605 ± 5 (*mst, dp*).

Vorausgesetzt ist dabei allerdings, daß sich das Fluorderivat spektral einigermaßen normal verhält.

Anhang.

1. *1,3-Dimethyl-5-aminobenzol* (Xylidin). Aufnahmen A 278, m. F. ϱ-Messung: Tabelle 3.

$\Delta\nu$ = 197 (2 *d*); 233 (7 *sb*) (± *e*); 277 (*e*) (± *e*); 298 (4) (± *e*); 511 (4 *s*); 520 (6 *s*) ;585 (6); 752 (0); 835 (00); 948 (0); 997 (15 *s*) (*g, f, e*); 1043 (0); 1158 (2); 1328 (6 *b*) (*f, e*); 1375 (6); 1440 (0); 1478 (00); 1590 (5 *d*) (*f, e*); 1614 (4 *sb*).

Tabelle 3. 1,3,5-Dimethyl-amino-benzol (Xylidin).

Nr.	Δ_ν	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				ϱ	J	P 754, ϱ	t = 49 J	P 755, ϱ	t = 54 J
1	197 (2 *d*)	1/2	1/2	dp ?	—	—	—	—	—
2	233 (7 *sb*)	6 *b*	5 *b*	0,79	62	0,83	61	0,75	62
3	277 (2)	2	2	0,88	26	0,88	28	0,89	24
4	298 (4 *d*)								
5	511 (4 *s*)	5	3	0,73	42	0,73	42	[0,49]	[38]
6	520 (6 *s*)								
7	585 (7 *sb d*)	8 *b*	1 *b*	0,17	63	(0,21)	65	0,13	59
8	752 (00)	0	0	dp ?	—	—	—	—	—
9	835 (0)	0	0	dp ?	—	—	—	—	—

Fortsetzung der Tabelle 3.

Nr.	Δ_ν	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				ϱ	J	P 754, ϱ	$t = 49$ J	P 755, ϱ	$t = 54$ J
11	997 (15 *s*)	16	3	0,07	179	0,08	147	0,06	210
12	1043 (0)	1	0	p	—	p	—	p	—
13	1158 (2)	$^1/_2$	0	dp ?	8	dp ?	—	0,93	8
14	1328 (6 *b*)	8	3	0,17	44	0,17	45	0,17	44
15	1375 (6 *b*)	6	3	0,35	33	0,38	34	0,32	32
16	1440 (0)	0	0	dp ?	—	—	—	—	—
18	1590 (5 *d*)	5 *b*	4	0,67	35	0,68	38	0,66	33
19	1614 (4 *sd*)	4	3						

Neu sind die Aufspaltungen von Linie Nr. 3/4 und 5/6.

2. *1,3-Dimethyl-5-oxybenzol* (Xylenol). A 304, m. F., t = 97; ϱ-Messung in Tabelle 4.

$\Delta\nu$ = 193 (1); 225 (5); 242 (5); 274 (3); 507 (5); 520 (6); 578 (9); 949 (1); 997 (11) (*f*, *e*); 1042 (1); 1110 ($^1/_2$); 1161 (1); 1317 (7); 1378 (7); 1438 (1); 1595 (4); 1616 (4); 2919 (1).

Tabelle 4. 1,3,5-Dimethyl-oxybenzol; P 812; t = 47.

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	J	Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	J
2	225 (5)	$5^1/_2$	5	0,86	55	11	1161 (1)	5	2	0,34	12
3	242 (5)					12	1317 (7)	$6^1/_2$	0	p	28
4	274 (3)	$^1/_2$	0	—	—	13	1378 (7)	6	3	0,34	25
5	507 (5)	$4^1/_2$	4	0,78	31	14	1438 (1)	$1^1/_2$	1	dp ?	—
6	520 (6)					15	1595 (4)	4	$3^1/_2$	0,85	16
8	997 (11)	10	3	pp	—	16	1616 (4)	4	$3^1/_2$	0,70	16
10	1110 ($^1/_2$)	1	$^1/_2$	—	—						

Neu sind vor allem die Aufspaltungen von Linie Nr. 2/3 und 5/6.

3. *1,3-Dimethyl-5-chlorbenzol.* A 284, m. F., t = 71; ϱ-Messungen in Tabelle 5.

$\Delta\nu$ = 160 (2 ?); 222 (10 *b*, ↓) ($\pm$ *e*); 269 (5); 306 (00); 408 (2) + 411 (6) (*f*, *e*); 509 (4 *s*) (*f*, *e*); 547 (12 *s*); 579 (1); 737 (00); 846 (0); 997 (15) (*g*, *f*, *e*); 1033 (2); 1051 (2); 1112 (5); 1163 (1); 1256 (5) + 1267 (5); 1378 (8) (*f*, *e*); 1436 (00); 1580 (6) (*f*, *e*); 1606 (6).

Tabelle 5. 1,3,5-Dimethyl-chlor-benzol.

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				ϱ	J	P 785 ϱ	$t = 54$ J	P 760 ϱ	$t = 68$ J
1	222 (10 *b*)	7	6	0,75	78	0,71	92	0,78	65
2	269 (5)	2	2	1,00	24	dp	—	1,00	24
3	306 (00)	0	0	—	—	—	—	—	—
4	408 (2 *b*)	5	2	0,36	33	0,38	33	0,34	34
5	411 (6 *b*)								
6	509 (4 *s*)	2	2	0,94	20	0,88	22	1,00	18
7	547 (12)	7	1	0,21	43	0,21	48	0,21	39
11	846 (0)	$^1/_2$	0	—	—	—	—	—	—
12	997 (15)	14	3	0,09	75	0,09	78	0,09	72
13	1033 (2)	3	1	0,39	10	(0,31)	10	(0,47)	10
15	1112 (5)	4	$^1/_2$	0,41	10	0,38	9	0,45	12
16	1163 (1)	2	1	0,75	7	(0,58)	7	(0,92)	7
17	1256 (5)	7 *b*	$^1/_2$	0,24	20	0,26	19	0,23	22
18	1267 (5)								
19	1378 (8)	6	4	0,49	23	0,47	19	0,52	27
20	1436 (0)	0	0	dp ?	—	—	—	—	—
21	1580 (6)	5	3	0,67	20	(0,75)	17	(0,60)	23
22	1606 (6)	5	3	0,79	19	(0,88)	16	(0,69)	22

Neu sind die Aufspaltungen Nr. 4/5 (Isotopie), 17/18.

4. *1,3-Dimethyl-5-brombenzol.* A 295, m. F., t = 81; ϱ-Messung in Tabelle 6.

$\Delta\nu$ = 150 (3 *b* ?); 180 (3 *b*); 213 (2); 224 (2); 250 (3); 325 (4); 512 (2); 545 (6); 808 (00); 885 (00); 996 (8) (*f*, *e*); 1033 (2); 1109 (2); 1154 (0); 1256 (4); 1376 (4); 1443 ($^1/_2$); 1569 (4); 1602 (4).

Tabelle 6. 1,3,5-Dimethyl-brom-benzol.

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				ϱ	J	P 775 ϱ	$t = 69^1/_2$ J	P 774 ϱ	$t = 66$ J
1	154 (2)	4 *d*	3 *d*	0,76	17	0,92	21	0,61	14
213 (2) / 224 (2) 3/4	222 (7 *b*)	8	7	0,88	62	0,88	64	0,88	60
5	250 (3)	8	5	0,65	62	0,70	61	0,61	63
6	325 (4)	8	0	0,17	44	0,19	42	0,16	46
8	512 (2)	$2^1/_2$	0	(0,86)	24	—	—	0,86	24
9	545 (6)	9	0	0,23	33	0,20	55	0,26	51
12	996 (8)	16	4	0,08	111	0,09	114	0,07	108
13	1033 (2)	6	2	0,20	23	0,21	22	0,19	25
14	1109 (2)	4	1	0,44	13	0,45	13	0,42	14
15	1154 ($^1/_2$)	$^1/_2$	0	0,67	7	—	—	0,67	7
16	1256 (4)	7	2	0,26	24	0,23	26	0,29	22
17	1376 (4 *b*)	6	4	0,59	33	0,57	34	0,61	31
18	1443 ($^1/_2$)	2	0	0,71	18	0,67	18	0,75	19
19	1569 (4)	5	4	0,62	27	0,60	28	0,64	27
20	1602 (4)	5	4	0,72	28	0,70	28	0,74	28

Neu ist die Aufspaltung von Linie 3/4.

5. *1,3-Dimethyl-5-jodbenzol.* A 202, m. F., t = 33.

$\Delta\nu$ = 143 (3?) ($\pm$ *e*); 159 (4); 212 (0); 224 (12) ($\pm$ *e*); 300 (4); 512 ($^1/_2$); 542 (5 *s*); 712 (0); 787 ($^1/_2$); 888 (1); 988 (6); 1006 (3); 1029 ($^1/_2$); 1109 (0); 1151 (00); 1248 ($^1/_2$); 1374 (1); 1452 (0); 1552 (1); 1599 (1).

Bezüglich ϱ-Messung vgl. *Herz-Kohlrausch*; dort auch die Angaben zu 1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen).

6. *1,3,5-Trichlorbenzol.* Es wurde an der geschmolzenen Substanz eine Polarisationsaufnahme gewonnen. Der Untergrund war aber so stark, daß nur die subjektive Intensitätsschätzung im π- und σ-Spektrum möglich war. Diese ergab:

188 ($i_\pi \sim 5$, $i_\sigma \sim 3$); 210 (5, 3); 375 (5, 0); 425 (1, $^3/_4$); 801 (0,00); 995 (10, $1^1/_2$); 1060 (3, 0); 1098 ($2^1/_2$, $^1/_2$); 1146 (7, 1); 1563 (7, 6).

7. *1,3,5-Tribrombenzol.* Die seinerzeit[14] am Kristallpulver mit kleiner Dispersion durchgeführte Aufnahme (I) wurde in F_1 mit größerer Dispersion wiederholt (II). Das Ergebnis ist nicht befriedigend:

I	—		—	520 (00);	—		—	980 (10);	
II	175 (3);	232 (0),	— ;	588 (1),	711 (1);	989 (6) ;			
I	1010 (2);	1065 (1),	1110 (2);	1320 (00);	1560 (5).				
II	1020 (1);	— ,	1126 (2);	— ;	1541 (2).				

[14] *L. Kahovec* und *A. W. Reitz*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **145**, 1033 (1936); Mh. Chem. **69**, 363 (1936).

Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung 172, Benzolderivate XXIX: Die CH-Deformationsfrequenzen.

Von

K. W. F. Kohlrausch, w. M. d. österr. Akad. d. Wiss.

283. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz.

(Eingelangt am 10. Jan. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jan. 1946.)

Nach Durchführung der Zuordnung in den Spektren der ein-, zwei- und dreifach substituierten Benzole (vgl. die vorangehenden Mitteilungen dieser Reihe) erscheint es angebracht, die dabei bezüglich der Methin-CH-Frequenzen erhaltenen Ergebnisse einer zusammenfassenden Besprechung zu unterziehen. Das derzeit vorliegende Beobachtungsmaterial erfaßt allerdings einigermaßen erschöpfend nur die im Bereich unter 1600 cm^{-1} liegenden Deformationsschwingungen γ_i und δ_i und muß hinsichtlich der Valenzschwingungen ν_i im Gebiet um 3050 noch durch eigens anzustellende Versuche ergänzt werden.

Da aus äußeren Gründen — leichtere Zugänglichkeit, Farblosigkeit und größere Beständigkeit gegen Belichtung — insbesondere bei mehrfacher Substitution auch Beobachtungen an methylierten und methoxylierten Benzolen herangezogen werden müssen, bei denen der Substituent selbst schon CH-Frequenzen im gleichen Gebiet mitbringt, ist die gesicherte Kenntnis des zugehörigen CH_3- bzw. OCH_3-Spektrums eine unerläßliche Vorbedingung; aus diesem Grunde werden hier nochmals die Erfahrungen über die Eigenfrequenzen der Methyl- und Methoxy-Gruppe zusammengestellt, obwohl Ansätze hierfür bereits in früheren Mitteilungen zu finden sind.

1. Die Eigenfrequenzen des Benzolsubstituenten CH_3.

Die 27 Normalschwingungen der Phenylgruppe C_6H_5 werden durch Ansetzen von CH_3 um 12 Schwingungsformen vermehrt, die sich formal in folgende drei Gruppen einteilen lassen: a) Drei Schwingungen der

Bindung C_{ar}—C_{al}, die das Kettenspektrum von C_6 um drei zusätzliche Linien Γ_4, ω_{10}, ω_{11} vermehren; sie können vom Spektrum der entstandenen Kette $C_6 \cdot C$ (oder auch C_6C_2, C_6C_3) nicht abgetrennt und daher nicht als „Eigenschwingungen„ der CH_3-Gruppe angesehen und gesondert besprochen werden. b) Zwei Knickschwingungen und eine Rotation der CH_3-Gruppe als Ganzes; sie sind, wenn überhaupt, nur unsicher zu lokalisieren. c) Sechs „innere„ Schwingungen, die denen der nichtgebundenen pyramidenförmigen CH_3-Gruppe entsprechen, nämlich je einer einfachen (δ_π, ν_π) und zweifachen (δ_σ, ν_σ gegebenenfalls mit aufgehobener Entartung) Deformations- und Valenzschwingung; ihre Lage kann als gesichert gelten.

Tabelle 1. δ_π der CH_3-Gruppe.

	Toluol, $C_6H_5 \cdot CH_3$; δ_π (CH_3) = 1379 (4), ϱ = 0,55							
	X . C_6H_4 . CH_3						X . $C_6H_3(CH_3)_2$	
X	1,2-ortho		1,3-meta		1,4-para		1,3,5	
NH_2**	1376 (4)	0,57	1374 (1)	—	1378 (7)	0,62	1375 (6)	0,35
OH**	1377 (6)	0,70	1378 (4)	0,62	1379 (5)	0,49	1378 (7)	0,34
OCH_3**	1376 (3)	0,50	1376 (5)	0,68	1378 (5)	0,56	[1353 (4)]?	
F**	1381 (6)	0,51	1379 (3)	0,76	1382 (2)	0,45	n. b.	
CH_3**	1382 (6)	0,52	1375 (6)	0,41	1376 (6)	0,45	1378 (7)	0,50
Cl**	1381 (3)	0,50	1380 (2)	0,66	1377 (5)	0,45	1378 (8)	0,49
Br**	1380 (4)	0,40	1378 (4)	0,59	1376 (4)	0,39	1376 (4)	0,56
J*	1377 (2)	0,63	1375 (2)	0,78	(1378)(2)	0,37	1374 (0)	[0,64]
Mittel	1379 (4)	0,54	1377 (3)	0,64	1378 (4)	0,47	1376 (5)	0,45

In Tabelle 1 sind Frequenz- und ϱ-Werte für δ_π zusammengestellt.[1] Bezüglich der ersteren ist weder in vertikaler noch in horizontaler Tabellenrichtung ein Gang bemerkbar, d. h. der Frequenzwert ist unabhängig sowohl von der Natur als von der Stellung des zweiten Substituenten. In den übrigen nur mit normaler Dispersion spektroskopierten Toluolderivaten wurden die folgenden Mittelwerte für δ_π bestimmt:

1,2 $(CH_3)_2$ — 3 X,	4 Beispiele	1375
1,2 $(CH_3)_2$ — 4 X,	6 „	1378
1,3 $(CH_3)_2$ — 4 X,	6 „	1377
1,3 $(CH_3)_2$ — 2 X,	6 „	1378
1,4 $CH(_3)_2$ — 2 X,	6 „	1374
1 CH_3 — 4 Cl — 2 X,	6 „	1378

[1] In den nachfolgenden Tabellen bedeutet **, daß sowohl mit großer Dispersion beobachtet, als auch ϱ bestimmt wurde. Wenn nur das eine oder das andere der Fall ist, ist nur ein Stern angefügt. Ein senkrechter Strich links oder rechts neben einer Frequenzangabe verweist darauf, daß die Verhältnisse infolge einer links oder rechts auftretenden Nachbarlinie gestört sind. Ein Fragezeichen innerhalb bzw. außerhalb der Intensitätsklammer bedeutet Unsicherheit bezüglich Existenz bzw. Zuordnung der Linie.

Dagegen scheint die Stellung des Substituenten X einen geringen Einfluß auf den Polarisationszustand auszuüben, denn die in der untersten Zeile der Tabelle 1 angegebenen ϱ-Mittelwerte zeigen stärkere Unterschiede (mittlerer Fehler $\sim 16{,}5\%$), als nach der aus den einzelnen Reihen ableitbaren Meßgenauigkeit zu erwarten wäre (im Durchschnitt $\sim 6{,}7\%$ mittlerer Fehler des Reihenmittels).

Tabelle 2. δ_σ der CH_3-Gruppe.

	Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$: δ_σ (CH_3) = 1445 ($^1/_2$); ϱ = 0,84			
	X . C_6H_4 . CH_3			X . $C_6H_3(CH_3)_2$
X	1,2-ortho	1,3-meta	1,4-para	1,3,5
NH_2**	1435 (1) 0,72	— —	1452 ($^1/_2$) dp	1440 (0) dp
OH**	1440 (2*b*) dp	1435 ($^1/_2$) dp	1450 (0) 0,92	1438 (0) dp
F**	1440 (2) 0,86	1435 (00) —	1453 (0) 0,78	n. b.
CH_3**	1446 (3*b*) 0,80	1449 ($^1/_2$) 0,79	1444 ($^1/_2$) 0,81	1438 (2*b*) 0,96
Cl**	1441 (0) —	— —	1454 ($^1/_2$) 0,81	1436 (00) dp
Br**	1456 (0*b*) 0,78	1452 (00) —	1440 (0) 0,80	1443 ($^1/_2$) 0,71
J**	1451 (0) dp	1446 (00) —	1436 (00?) —	1452 (00) dp
Mittel	1444 (*s*) 0,79	1443 (*s*) 0,79	1447 (*s*) 0,82	1441 (*s*) 0,83

Die analoge Zusammenstellung für δ_σ enthält Tabelle 2; da es sich dabei um meist schwache und diffuse Linien handelt, ist die Meßgenauigkeit sowohl für Frequenz- als auch für ϱ-Werte merklich geringer. Aufhebung der Entartung scheint nicht einzutreten.

Das Valenzfrequenzspektrum (Tabelle 3) besteht statt aus nur zwei Linien (ν_π, ν_σ) aus deren fünf; offenbar macht sich der Oberton $2\,\delta_\pi$, die *Fermi*-Resonanz von $2\,\delta_\sigma$ mit ν_π sowie Aufhebung der zweifachen Entartung von ν_σ bemerkbar.

Was die Schwingungen der Gruppe b anbelangt, so wird man die Frage nach der Rotation und damit nach Behinderung oder Freiheit der Drehbarkeit um die Achse $C_{ar} — C_{al}$ derzeit wohl offen lassen müssen; im Schwingungsspektrum gibt es keinen auch nur einigermaßen gesicherten diesbezüglichen Hinweis. — Die Knickschwingungen, deren Frequenzwert entsprechend den an Methylderivaten $X \cdot CH_3$ gewonnenen Erfahrungen im Bereich zwischen 800 und 1100 cm^{-1} zu erwarten sind, sind gleichfalls nicht sicher festzulegen: in Tabelle 4 sind Frequenzen zusammengestellt, die anderweitig nicht oder nur gezwungen zugeordnet werden können, in den methylierten Benzolen einigermaßen regelmäßig auftreten und in anderen Derivaten meist fehlen, die somit den Knickschwingungen zugeordnet werden *könnten*. Doch ist diese Auslegung schon wegen des Polarisationszustandes recht problematisch.

Tabelle 3. Das ν-Spektrum der CH_3-Gruppe.

		$2\delta_\pi$	$2\delta_\sigma + \nu_\pi$			ν_σ		
Toluol X = H		2731 ($^1/_2$)	2870 (2 b) p	2920 (5 b) p		2979 (3)	3034 (4 b)	
1,2-X. $C_6H_4.CH_3$	X = OH**	—	—	2920 (7)		2989 (1)	—	
	F**	—	2868 (1)	2926 (6 *b*)		—	—	
	CH_3**	2732 (1)	2870 (2)	2916 (6)	p	2940 2 *b*)	3020 (3)	
	Cl**	—	2861 (00)	2925 (5)		2955 ($^1/_2$)	3020 (1)	
	Br**	—	2870 (00)	2925 (1 *b*)	p	—	—	
1,3-X. $C_6H_4.CH_3$	X = OH**	2740 ($^1/_2$)	2853 (1?)	2922 (7 *b*)		—	—	
	F**	2737 (0?)	2872 (1)	2925 (6 *b*)	p	2961 (0)	—	
	CH_3**	2732 (1)	2861 (4)	2918 (8 *b*)	p	—	3015 (2 *b*)	0,55
	Cl**	—	2864 (2)	2922 (7 *b*)	0,22	—	3031 (4)	
	Br*	—	2865 (00)	2919 (1 *b*)	p	—	—	
	J*	—	2870 (0)	2918 (0)	p	2998 (0)	—	
1,4-X. $C_6H_4.CH_3$	X = NH_2**	—	2863 (4)	2920 (5)	0,32	2972 (3)	3018 (3)	p
	OH**	2734 ($^1/_2$)	2865 (3)	2922 (5 *b*)	p	—	3012 (5)	p
	F**	—	2866 (0)	2926 (1)	p	—	—	
	CH_3**	2732 (2)	2861 (3 *b*)	2919 (7 *b*)	0,18	—	3008 (4)	p
	Cl**	2736 (1)	2873 ($^1/_2$)	2922 (6)	0,23	—	3027 (3)	
	Br**	2733 ($^1/_2$)	2874 ($^1/_2$)	2920 (4)	0,16	—	3024 (3)	
	J*	—	—	2920 (2)		—	—	
1, 3, 5-X. $C_6H_3(CH_3)_2$	X = NH_2**	—	2860 (1)	2917 (5 *b*)		—	3020 (3)	
	OH**	—	—	2919 (5 *b*)		—	3019 (1)	
	CH_3**	2727 (2)	2863 (5) p	2915 (10 *b*)	0,22	2945 (2 *b*)	3010 (4, dopp.)	
	Cl**	2729 (0)	2868 (1)	2916 (4 *b*)		2955 (3)	3020 (3 *b*)	
	Br**	—	2861 (00)	2915 (1)		—	3003 (0)	
	J**	—	2866 (0)	2916 (1)	0,36	—	—	
Mittel		2733 (*s*)	2865 (*ms*) p	2920 (*st*)	0,24	2962 (*ms*)	3020 (*m*)	p

Tabelle 4. Knickschwingungen der CH_3-Gruppe?

	Toluol: 977 ($^1/_2$); 1085 (0)					
	X . C_6H_4 . CH_3		X . $C_6H_3(CH_3)_2$			
X	1,2-ortho	1,3-meta	$1,3(CH_3)_2$—5 X	$1,3(CH_3)_2$—2 X	$1,2(CH_3)_2$—3 X	
NH_2	982 (2) 0,20;	1085 ($^1/_2$) dp?	verdeckt	1043 (0) p	988 (4)	987 (3)
OH	986 (1) ;	1082 (1)	verdeckt	1042 (1)	984 (2)	—
F	985 (4) 0,50;	1072 (2)	verdeckt	n. b.	n. b.	n. b.
CH_3	985 (3) p ;	verdeckt	1034 (2) 0,24	1035 (3) 0,17	990 (2)	990 (2)
Cl	989 (1?) ;	1056 ($^1/_2$)	1046 ($^1/_2$)	1033 (2) p	988 (3 *b*)	n. b.
Br	997 (0) ;	1031 (5) 0,20	1029 (2) p	1033 (2) 0,20	986 (3)	n. b.
J	990 (1) p ;	1014 (3) 0,15	1009 (4)	1029 ($^1/_2$)	999 (3)	996 (3)

Zusammenfassend ergibt sich somit für die den Kern substituierende Methylgruppe als Eigenspektrum: $\delta_\pi \sim 1378$ (m, 0,54); $\delta_\sigma \sim 1445$ (s, dp);

$2\,\delta_\pi \sim 2733$ (s); $2\,\delta_\sigma + \nu_\pi \sim 2865$ (ms, p) + 2920 (st, 0,24); $\nu_\sigma \sim 2962$ (ms) + 3020 (m, p). — Die Frage nach den Frequenzen von Rotation und Knickschwingungen bleibt offen.

2. Die Eigenfrequenzen des Benzolsubstituenten OCH_3.

Abgesehen von den wiederum vom Kettenspektrum nicht abtrennbaren drei Schwingungen der Bindung C_{ar}—O steuert der Substituent OCH_3 zwölf Eigenschwingungen bei; und zwar a) drei Schwingungen der Kette O—C_{al}, b) zwei Knickschwingungen und eine Rotation der CH_3-Gruppe sowie c) sechs „innere„ CH-Schwingungen.

In Tabelle 5 sind die für die Zuordnung zur Methoxygruppe in Frage kommenden Ramanlinien zusammengestellt; ihre Deutung als ω (C · O), δ_π, δ_σ, $2\,\delta_\sigma + \nu_\pi$, ν_σ wurde schon an anderer Stelle angegeben und dürfte kaum auf Widerspruch stoßen, wenn auch die ϱ-Werte von ν_σ eine gewisse Schwierigkeit bilden. Neu ist die Linie bei 1182, die wegen ihrer Nachbarschaft mit CH- und Kettenfrequenzen des Kernes schwieriger zu erfassen ist; vermutlich ist sie der ebenen Knickschwingung der CH_3-Gruppe zuzuschreiben.

Somit sind von den 12 Eigenschwingungen 8 lokalisiert, so daß, wenn von der Rotation abgesehen wird, noch drei zu vergeben sind, nämlich die Kettenschwingungen Γ(C · O · C) und Δ(C · O · C) sowie eine Knickschwingung. Erstere sind im tiefen Frequenzbereich zu erwarten, wo auch in der Tat ab und zu überschüssige Linien beobachtet werden; z. B. in Anisol bei 555 (dp), in den ortho-substituierten Anisolen bei 570 (dp). Eine endgültige Stellungnahme erscheint jedoch derzeit noch gewagt.

3. Die Deformationsfrequenzen γ_i und δ_i der aromatischen Methin-Gruppe CH.

In den Tabellen 6a (für γ_i) und 6b (für δ_i) sind die gewonnenen Aussagen über die Lage der CH-Deformationsfrequenzen zusammengefaßt. Am Kopf der Tabellen sind für den Stammkörper Benzol die CH-Schwingungsformen und ihre Bezeichnung nach *E. B. Wilson* sowie die hier verwendete Bezeichnung ($\gamma_1 \ldots \gamma_6$, $\delta_1 \ldots \delta_6$) und die mutmaßliche (eckige Klammer) oder gesicherte Frequenzhöhe angegeben. In den sieben unteren Zeilen ist angeführt, welche dieser Frequenzen im Derivatspektrum infolge Verwandlung in Kettenschwingungen ($\rightarrow \Gamma$, $\rightarrow \omega$) fehlen sollen (vgl. dazu Abschnitt 4) und in welchem Frequenzbereich die verbleibenden CH-Schwingungen im bearbeiteten Versuchsmaterial beobachtet wurden. Die Belege hierfür sind den nachfolgenden Tabellen 7 bis 11 zu entnehmen, die aus Gründen der Raumersparnis allerdings nur ausgewählte Beispiele anführen; sie enthalten in der obersten Zeile die jeweiligen für symmetrische Substitution, d. i. für gleichartige Sub-

Tabelle 5. Das Raman-Spektrum der Methoxy-Gruppe OCH_3

		ω (C . O)		Knick		δ_π	
	Anisol X = H	1039 (6)	0,13	1180 (4)	p	1296 (4, dopp.)	0,18
1,2-ortho	X = NH_2 **	1025 (3)		1188 (1)	p	1301 ($^1/_2$)	
	OH **	1024 (3)		1171 (3)	p	1300 (4)	0,38
	OCH_3 **	1028 (2)		1183 (2)		1300 (1)	0,19
	CH_3 **	1031 (1)		1196 (2)	0,58	1306 (3)	0,19
	Cl **	1025 (1)		1183 (4)		1300 (4)	0,34
	Br **	1022 ($^1/_2$)		1180 (2)	p	1294 (3)	0,28
	J *	verd.		1179 (3)	p	1287 (3)	
1,3-meta	X = NH_2	1028 (0)		—		1289 (3)	
	OH	—		—		1283 (1)	
	OCH_3 **	1034 (2)	0,67	1182 (2)	0,45	1283 (4)	0,15
	CH_3 **	1041 (0)		1175 (4)	0,46	1288 (4 *b*)	0,36
	J	—		—		—	
1,4-para	X = NH_2 *	1037 (0)		verd.		1292 (2)	0,27
	OH **	1040 (0)		1182 (6)	p	1296 (7 *b*)	0,32
	OCH_3 **	1026 ($^1/_2$)	0,26	1174 (5)	p	1302 (2, dopp.)	0,19
	F **	1034 ($^1/_2$)		1180 (3)	0,26	1294 (4)	0,22
	CH_3 **	1039 (1)	0,45	verd.		1295 (3)	0,19
	Cl **	1034 (1)	0,26	1181 (4)	p	1292 (3)	0,19
	Br **	1030 (3)	p	1179 (2)	p	1291 (3, dopp.)	0,20
	J *	1032 ($^1/_2$)		verd.		1286 (2)	0,22
Trimethoxy	1,2,3	1024 (4)		1185 (5)		1296 (12)	
	1,2,4	1022 (3)		1184 (3)		?	
	1,3,5	1035 (3)		1192 (1 *b*)		?	
Mittel		1030 (ms)	p	1182 (m)	p	1294 (m)	p

stituenten (oberes Feld der Tabellen), gültigen Auswahlregeln. Diese ändern sich bei ungleichen Substituenten und Symmetrieerniedrigung zwar in bekannter Weise derart, daß entartete Schwingungen aufspalten, verbotene aktiv, depolarisierte ebene Schwingungen polarisiert werden, doch ist dies im allgemeinen, wie die Erfahrung zeigt, von nur geringer praktischer Auswirkung. — Die Aussagen von Tabelle 6 werden im folgenden punktweise besprochen.

a) γ_6 (in Benzol nach *Wilson* Schwingungsform 11; Klasse A_{2u}) ist nur in Benzol selbst, und zwar nur in Absorption (Frequenzwert in runden Klammern) beobachtbar. Bei Substitution ist in allen Fällen Umwandlung in eine Kettenschwingung (Zeichen: $\gamma_6 \rightarrow \Gamma$) zu erwarten.

b) $\gamma_{4,5}$ (17 a, b; E_u^+) ist in Benzol unbeobachtbar (v, ia; mutmaßlicher Frequenzwert in eckiger Klammer). Im Monoderivat werden um 690 schwache Raman- und starke Absorptionslinien gefunden; optisch aktiv in C_{2v} sind nur $\gamma_1, \gamma_3, \gamma_4, \gamma_6$; da γ_6 nach tiefen Bereichen (Γ) gerückt sein muß und γ_1, γ_3 anderweitig festgelegt sind, kann es sich nur um γ_4

in Anisol und seinen Abkömmlingen $X \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$.

δ_σ		$2\delta_\sigma + \nu_\pi$				ν_σ	
1441 (2) + 1454 (3)	0,89	2836 (7)	p	2940 (4)	p	3006 (1)	0,64
1458 ($^1/_2$)	0,57	—		—		—	
1451 (4 *b*)	0,97	2843 (3)		2932 (1 *b*)		3023 (2)	
1440 (1) + 1454 (5 *b*)		2834 (6)		2938 (3, dopp.)		3002 (7 *b*)	
verd.		2834 ($^1/_2$)		?		?	
1436 ($^1/_2$) + 1463 ($^1/_2$)	0,94	2831 (2)		2945 (2)		3004 ($^1/_2$)	
1451 (1)		2839 (2)		2928 (1 ?)		3014 (1)	
1449 (1)		—		—		—	
1448 ($^1/_2$)		—		—		—	
1445 (0)		—		—		—	
1435 ($^1/_2$) + 1456 (3 *b*)	0,69	2836 (3)	0,24	2940 (2)	0,58	3006 (2 *b*)	0,53
verd.		2833 (3)		?		—	
1447 (0)		—		—		—	
1454 (0)	0,95	2835 (0)	0,36	2944 (0)	0,35	3011 (0)	0,46
1450 ($^1/_2$)	0,94	2837 (2)	0,25	2948 (0)		3009 (0)	0,54
1454 (3)	0,80	2833 (2)	0,22	2936 (3 *b*)		3001 ($^1/_2$)	0,31
1453 (2)	0,72	2834 ($^1/_2$)	0,25	2953 (0)	p	3010 (0)	0,56
verd.		2832 (5)	p	?		?	
1440 (3) + 1458 (3)	0,66	2836 (5)	0,25	2937 (2)	0,36	3010 (1)	0,63
1438 (3) + 1452 (3)	-0,71	2837 (2)	0,25	2935 (3)	0,32	—	
1448 (0)	0,75	2833 (0)	p	2936 (0)	p	3003 (0)	p
1455 (5)		2839 (5)		2938 (10 *b*)		3005 (7)	
1452 (5)		2837 (5)		—		3001 (5)	
1447 (4)		—		2936 (1)		3008 (1)	
1450 (m)	dp	2835 (m)	p	2939 (s)	p	3008 (s)	p!

handeln. In den ortho- und meta-Derivaten, in denen die Komponente γ_5 verschwinden sollte, werden für γ_4 manchmal schwache Linien um 700 beobachtet, doch ist der Befund nicht sehr überzeugend. In den para-Spektren (Tabelle 10) dagegen wurde erstens eine Absorptionsstelle bei $\sim 740\,cm^{-1}$ gemessen, die als γ-Frequenz gedeutet offenbar γ_4 zugeordnet werden muß, da γ_1 ia ist, und zweitens eine Linie bei ~ 700 im Ramanspektrum beobachtet, die, wenngleich sie manchmal auch bei symmetrischer Substitution auftritt, kaum anders als durch γ_5 gedeutet werden kann. — In den dreifach substituierten Benzolen entstehen Kettenschwingungen aus γ_4 und γ_5; es sollte in deren Spektren das Gebiet unter $700\,cm^{-1}$ frei sein von zusätzlichen Linien, was auch, soweit ein negativer Befund Beweiskraft hat, durch den Versuch bestätigt wird.

c) γ_1 (5; B_{2g}; in Benzol unbeobachtbar). Im Mono-, Ortho- und Meta-Derivat wurden deutliche Linienfolgen im Bereich 710 bis $780\,cm^{-1}$ beobachtet; ihre Intensität ist meist gering, die ϱ-Messuug unsicher. In den Triderivaten ist der Befund wenig überzeugend; speziell bei

Tabelle 6a. Die nicht-ebenen Deformationsfrequenzen der Methin-Gruppen.

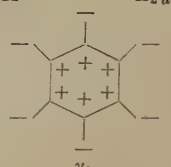
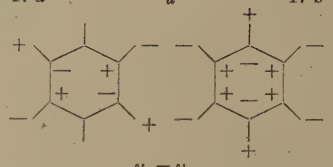
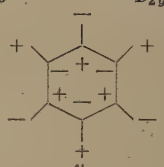
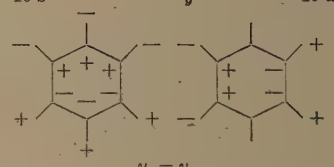
	11 A_{2u}	17 a E_u^+ 17 b	5 B_{2g}	10 b E_g^- 10 a
Benzol	 γ_6 (671)	 $\gamma_5 = \gamma_4$ [690]	 γ_1 [780]	 $\gamma_3 = \gamma_2$ 850
mono-substituiert	$\rightarrow \Gamma$	670—700 (s, dp)	730—760 (s, dp?)	820—850 (s, dp)
disubstituiert: 1,2-ortho.....	$\rightarrow \Gamma$	$\rightarrow \Gamma$ | 698—712 (ss)	728—755 (ss)	830—860 (s, dp)
disubstituiert: 1,3-meta	$\rightarrow \Gamma$	$\rightarrow \Gamma$ | ~730 ? (s)	760—780 (s)	838—868 (s)
disubstituiert: 1,4-para	$\rightarrow \Gamma$	680—706 (s, dp) | 720—760 (s, dp)	$\rightarrow \Gamma$	810—846 (s)
trisubstituiert: 1,3,5-symm. ...	$\rightarrow \Gamma$	$\rightarrow \Gamma$	712—752 (ss)	~835 (s, dp)
trisubstituiert: 1,2,3-vicinal ...	$\rightarrow \Gamma$	$\rightarrow \Gamma$ | $\rightarrow \Gamma$	?	882—888 (?) (s)
trisubstituiert: 1,3,4-asymm. ..	$\rightarrow \Gamma$	$\rightarrow \Gamma$ | $\rightarrow \Gamma$	780—810 (ss)	~860 (?) (s)

Tabelle 6b. Die ebenen Deformationsfrequenzen der Methin-Gruppen.

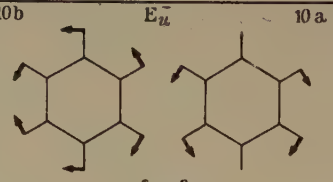
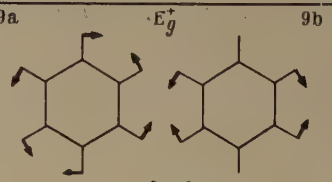
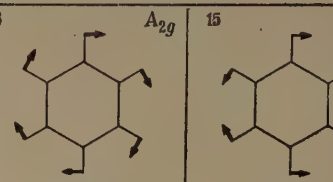
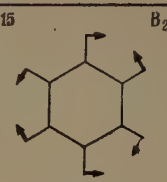
	Benzol					
	 $\delta_6 = \delta_5$ (1037)		 $\delta_4 = \delta_3$ 1176		 δ_1 [1320]	 δ_2 [1400]
	mono-substituiert	→ ω	1015—1035 (st, p)	1152—1162 (m, dp)	1166—1186 (m, p)	1310—1340 (s)	1360—1390 (s)
disubstituiert	1,2-ortho	→ ω	→ ω	1144—1162 (m, dp)	1100—1140 (s, p?)	1260—1300 (s, dp)	1372—1394 (s)
disubstituiert	1,3-meta	→ ω	→ ω	1142—1172 (m, dp)	1055—1094 (m, p)	1246—1268 (s)	1368—1410 (ss)
disubstituiert	1,4-para	→ ω	975—1090 (s)	→ ω	1150—1180 (m, p)	1248—1308 (s)	1370—1404 (ss)
trisubstituiert	1,3,5-symm. . . .	→ ω	→ ω	1150—1160 (s, dp)	1108—1112 (m, p)	→ ω	?
trisubstituiert	1,2,3-vicinal . . .	→ ω	→ ω	→ ω	~1106 (m)	1150—1164f (m)	?
trisubstituiert	1,3,4-asymm. . .	→ ω	→ ω	→ ω	1080—1158 (m)	1238—1300 (s)	1340—1400 (ss)

Tabelle 7. CH-Deformationsfrequenzen

Nr.	X		$\gamma_4(B_2)+\gamma_5(A_2)$ dp, a; dp, ia	$\gamma_1(B_2)$ dp, a		$\gamma_3(B_2)+\gamma_8(A_2)$ dp, a; dp, ia	
1	NH_2	**	(690) (m)	758 (5)	0,65	833 (5)	
2	OH	**	(690) (st)	756 (2)	0,60	829 (3 *b*)	
3	OCH_3	**	?	758 (3)		821 (2)	0,82
4	CH_3	**	(690) (m)	730 (1)		843 (1)	0,89
5	$CH_2 \cdot NH_2$	**	696 (00?)	750 (1)	p?	846 (1)	dp?
6	$CH_2 \cdot OH$	**	—	750 (3)	0,69	847 (3)	
7	$CH_2 \cdot OCH_3$	**	676 (1)	748 (2)	dp?	848 (1)	
8	$CH_2 \cdot CH_3$	**	673 (1)	751 (1)		844 (1)	dp?
9	$CH_2 \cdot SH$	**	702 (3)	762 (3)	0,49	844 (2)	dp
10	$CH_2 \cdot Cl$	**	700 (4)	766 (7)	0,61	—	
11	$CH_2 \cdot Br$	**	696 (1) dp?	757 (6)	0,88	840 (1)	
12	$CH_2 \cdot CN$	**	—	744 (2)	0,52	849 ($^1/_2$)	dp?
13	$CO \cdot H$	**	—	744 ($^1/_2$)	dp	852 (0?)	
14	$CO \cdot CH_3$	**	695 ($^1/_2$)	762 (2 *b*)		849 (1)	
15	$CO \cdot F$	**	—	verd.		849 (1)	
16	$CO \cdot Cl$	**	verd.	775 (2)	dp?	845 ($^1/_2$)	
17	$CO \cdot Br$	**	—	771 (2)	dp	845 (1 *b*)	dp?
18	$CO \cdot OCH_3$	**	—	—		853 (0)	dp
19	CN	**	—	[754 (6)]		850 ($^1/_2$)	
20	NO_2	**	678 (1) dp?	?		verd.	
21	F	**	(680) (st)	759 (4)	0,54	831 (2)	
22	SH	**	—	734 (1)		836 ($^1/_2$)	
23	Cl	**	(680) (m)	741 (1 *b*)		832 (2)	
24	Br	**	(680) (m)	737 (1)	1,15	832 ($^1/_2$)	0,60
25	J	**	(680) (m)	731 (1)		838 (1 *b*)	

1,3,5-Substitution ist γ_1 nur optisch aktiv und es muß in diesem Zusammenhang darauf verwiesen werden, daß eine kräftige Absorptionsstelle im Bereich 640 bis 680 noch keine Deutung gefunden hat.

d) $\gamma_{2,3}$ (10 ab; E_g^-; die einzige im Benzolspektrum Raman-aktive γ-Schwingung). Ihr Auftreten in den Derivatspektren ist bei Mono-Substitution ganz, bei ortho ziemlich; bei meta wenig gesichert. Bei para-Substitution tritt im betreffenden Frequenzintervall zwar regelmäßig eine als Kettenschwingung nicht unterzubringende Linie auf, die jedoch unerwartet kräftig und überdies deutlich polarisiert ist. Da sie aber meist vergesellschaftet mit einer hochintensiven, sehr benachbarten Kettenschwingung vorkommt, so mag hierin die derzeit noch unverstandene Ursache für diese Anomalie liegen. Auch in den Triderivaten ist der Befund wenig überzeugend. Die zu erwartende Aufspaltung der Entartung wird im allgemeinen nicht gefunden.

e) $\delta_{5,6}$ (10 a, b; E_u^-; in Benzol nur in Absorption beobachtbar). Die eine Komponente (δ_6) soll nach den Forderungen des spektralen Überganges stets, die andere bei ortho-, meta- und tri-Substitution in Kettenschwingungen übergehen ($\delta_6 \rightarrow \omega$), im para-Spektrum überdies Raman-

in Monoderivaten $X \cdot C_6H_5$.

δ_5 (A_1) ρ, a	δ_4 (B_1) + δ_3 (A_1) dp, a; p, a	δ_1 (B_1) dp, a	δ_2 (B_2) dp, a
1027 (10) 0,08	1154 (5) + 1171 (3) 0,82	1340 ($^1/_2$)	1389 ($^1/_2$)
1026 (7) pp	1152 (3) + 1167 (4) 0,64	1332 (00?)	1381 (00?)
1021 (6) p	1154 (5) 0,87, 1173 (6) 0,38	1339 ($^1/_2$)	1384 ($^1/_2$)
1030 (8) pp	1155 (2) + 1177 (1) 0,64	1321 (00)	verd.
1028 (6) 0,16	1157 (5) + 1179 (2) 0,61	1343 (0?)	1390 ($^1/_2$) 0,81
1029 (6) p	1156 (5) dp, 1176 (4) p	—	—
1028 (7) 0,34	1157 (2) + 1176 (4) 0,68	1314 (1)	1384 ($^1/_2$) 0,67
1030 (7) 0,16	1157 (4) + 1180 (2) 0,71	1329 (1 *b*) 0,59	—
1030 (7) 0,13	1156 (6) 0,71, 1182 (3) p	—	—
1030 (7) 0,12	1159 (6) + 1182 (3) 0,71	—	1382 (0)
1029 (7) p	1157 (5) + 1180 (4) 0,58	1334 (0)	—
1031 (8) 0,10	1157 (4) + 1187 (4) 0,83	[1296 (0?)]	—
1022 (3) p	1160 (3 *b*) + 1166 (4*b*) 0,36	1311 (00) dp?	1389 (1 *b*) p?
1024 (8) p	1158 (3) + 1178 (2) 0,52	1314 ($^1/_2$?)	[1361 (0)]
1035 (1)	1163 (6) 0,59, 1181 (6) 0,40	1320 ($^1/_2$)	1385 (0)
1026 (5) p	1162 (5) + 1173 (6*b*) 0,24	1315 ($^1/_2$)	—
1025 (4) p	1162 (2) verd.	1314 (0) dp?	1384 (0)
1027 (3) p	1159 (3) dp + 1177 (1) p 0,74	1314 (2) 0,49	—
1028 (6) pp	1163 (6) + 1179 (8) p	1337 (0)	—
1021 (5)	1161 (4) + 1172 (3) 0,66	verd.	1380 (2) dp?
1024 (8) pp	1157 (10) 0,65	1301 ($^1/_2$?)	1370 ($^1/_2$)
1025 (6) pp	1154 (5) + 1180 (3) 0,78	1327 ($^1/_2$)	1376 (1)
1024 (12) pp	1157 (3) + 1174 (1*b*) 0,50	1322 ($^1/_2$)	1372 (0)
1020 (10) pp	1158 (4) + 1176 (3) 0,59	1319 ($^1/_2$)	1365 ($^1/_2$)
1017 (8) pp	1156 (3) + 1175 (3) 0,63	1318 (1)	1361 ($^1/_2$)

inaktiv sein. In der Tat wird nur im Spektrum der mono-Derivate eine kräftige und erwartungsgemäß polarisierte Linie im Gebiet 1015 bis 1035 als Begleiter der bekannten Kettenfrequenz ~ 1000 beobachtet. Das symmetrische para-Derivat weist an dieser Stelle starke Absorption auf, das unsymmetrische schwache und insofern ungesicherte Streulinien, als geringe Beimengungen von ortho (starke Linien bei 1000 und 1020) oder auch meta (1000) Anlaß zu Täuschungen geben könnten.

f) $\delta_{3,4}$ (9 a, b; E_g^+; die einzige im Benzolspektrum Raman-aktive δ-Schwingung). Diese Linie sollte mit einer oder mit beiden Komponenten in allen hier herangezogenen Derivatspektren auftreten und wurde in der Tat auch stets beobachtet, und zwar immer als Doppellinie, wenn Aufspaltung der Entartung zu erwarten ist. In den symmetrisch substituierten 1,3,5-Benzolen ist deutliche X-Abhängigkeit festzustellen mit Frequenzvariation von 1060 bis 1160 (vielleicht sogar bis 1230). In allen Fällen wird die charakteristische Beobachtung gemacht, daß die depolarisierte Komponente δ_4, soferne sie nicht in eine Kettenschwingung übergeht, stets im gleichen Frequenzgebiet (um 1150) liegt, während die polarisierte Komponente δ_3 bei mono und para höhere, bei den anderen

Tabelle 8. CH-Deformationsfrequenzen in ortho-Derivaten $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$.

	X	Y		γ_4 (B_2) dp, a	γ_1 (A_2) dp, ia	γ_2 (B_2); γ_3 (A_2) dp, a; dp, ia	δ_3 (A_1) p, a	δ_4 (B_1) dp, a	δ_1 (B_1) dp, a	δ_2 (A_1) p, a
1	OH	OH		—	verd.	852 (0)	1099 ($^1/_2$)	1144 (3)	verd.	—
2	CH_3	CH_3	**	702 (0)	—	862 ($^1/_2$)	1121 ($^1/_2$)	1157 (2) 0,74	1289 ($^1/_2$) 0,67	verd.
3	Cl	Cl	**	—	749 (0) ?	853 (00)	verd.	1158 (3) 0,76	1273 (4) 0,95	1390 (0)
4	Br	Br	**	—	746 ($^1/_2$)	854 (0)	verd.	1158 (4) 0,78	1268 (5) 0,83	1373 (1) p
5	CH_3	NH_2	**	711 ($^1/_2$)	verd.	verd.	1102 (0 ?)	1156 (4) 0,70	1301 ($^1/_2$) p?	verd.
6	CH_3	OH	**	710 (1)	verd.	verd.	1108 ($^1/_2$) p?	1154 (3) 0,79	1290 (0)	verd.
7	CH_3	F	**	703 (0)	verd.	849 (1) ?	1110 (3)	1155 (6 *b*) 0,77	1278 (3) p?	verd.
8	CH_3	Cl	**	—	745 (1 ?)	856 (00 ?) dp ?	1129 ($^1/_2$) dp ?	1158 (3) 0,64	1279 ($^1/_2$) 0,59	verd.
9	CH_3	Br	**	—	—	853 (0) dp?	1135 (00)	1158 (4) 0,75	1276 (2) 0,58	verd.
10	CH_3	J	**	—	748 (1) dp?	855 ($^1/_2$) dp?	—	1159 (3) 0,70	1275 (1) 0,74	verd.
11	OCH_3	NH_2	**	—	731 (0)	verd. ?	—	1158 (3) 0,51	verd.	—
12	OCH_3	OH	**	—	728 (1)	verd. ?	—	1154 (7) dp	verd.	—
13	OCH_3	OCH_3	**	—	730 (2)	—	—	1162 (6)	verd.	—
14	OCH_3	CH_3	**	—	verd.	842 (1)	1118 (00) ?	1158 (4) 0,58	verd.	—
15	OCH_3	Cl	**	712 (1)	753 (1 *b*) 0,75	844 (0)	1133 (1) 0,53	1162 (6) 0,86	1274 (2)	—
16	OCH_3	Br	**	—	749 (0) dp?	840 (0)	1124 (0)	1161 (4) 0,74	1273 (1)	—
17	OCH_3	J	*	—	748 (2) dp?	831 (0)	—	1159 (4) 0,52	—	—
18	Cl	NH_2	**	708 ($^1/_2$)	747 (1 *b*) dp	verd. ?	1140 (2) dp?	1156 (3) 0,88	1305 (4 *b*) p!	1381 (00)
19	Cl	OH	**	706 ($^1/_2$)	747 ($^1/_2$)	verd. ?	1125 (3) p	1154 (3) 0,86	1290 (3 *b*) p	1376 (0)
20	Cl	F	**	698 (1)	755 (1)	850 ($^1/_2$)	1126 (6) 0,49	1157 (5) 0,80	1264 (6) p	1394 (1)
21	Cl	Br	**	—	755 (1)	841 (0 *b*)	verd.	1158 (3) 0,73	1269 (3) 0,73	1377 ($^1/_2$)
22	Cl	J		—	742 (0)	—	verd.	1156 (4)	1261 (4)	1372 ($^1/_2$)
23	Br	NH_2		—	742 ($^1/_2$)	verd.	—	1154 (2 *b*)	1303 (3)	—
24	Br	OH	**	702 (0 ?)	750 ($^1/_2$)	verd.	1116 ($^1/_2$) p	1155 (3) 0,56	1291 (2) p	—

Tabelle 9. CH-Deformationsfrequenzen in meta-Derivaten $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$.

	X	Y		γ_4 (B_2) dp, a	γ_1 (B_2) dp, a	γ_2 (A_2); γ_3 (B_2) dp, ia; dp, a	δ_3 (A_1) p, a	δ_4 (B_1) dp, a	δ_1 (B_1) dp, a	δ_2 (B_1) dp, a
1	$[NH_2$	$NH_2]$		—	—	—	1065 ($^1/_2$)	1172 (00)	—	—
2	OH	OH		724 ($^1/_2$)	—	—	1078 (2)	1143 (1)	—	—
3	F	F	**	720 (00)	772 ($^1/_2$) dp?	—	1067 (4) 0,64	1254 ($^1/_2$)	1254 (1)	1348 (00) ?
4	CH_3	CH_3	**	verd.	768 (1) dp?	—	1094 (1) 0,68	1168 (1) 0,93	1264 (3)	verd.
5	Cl	Cl	**	705 (00)	776 ($^1/_2$)	—	1066 (3) dopp.	1165 (2) 0,80	1259 ($^1/_2$)	1410 (0)
6	Br	Br		730 (0) ?	—	—	1055 (3)	1163 ($^1/_2$)	1246 (0)	1394 (0)
7	CH_3	NH_2		—	772 ($^1/_2$)	852 (0*b*)	1072 (00)	1165 ($^1/_2$)	—	verd.
8	CH_3	OH	**	verd.	780 (1*b*)	854 ($^1/_2$)	1086 (4*b*) 0,42	1161 (2*b*) 0,81	1267 (4)	verd.
9	CH_3	OCH_3	**	verd.	780 ($^1/_2$)	—	1090 (1*d*) 0,52	1155 ($^1/_2$)	1259 (3)	1404 (0) ?
10	CH_3	Cl	**	—	772 (00)	verd.	1079 (3) 0,18	1164 (2) 0,81	1268 (0)	1416 (0) ?
11	CH_3	Br	**	—	772 (1)	864 (00)	1071 (5) 0,20	1165 (2) 0,84	1267 ($^1/_2$)	1409 (0) ?
12	CH_3	J	**	—	768 (00)	—	1062 (3) 0,31	1165 (2) 0,80	1259 ($^1/_2$)	1410 (0) ?
13	F	CH_3		verd.	776 (0)	843 (00 ?)	1078 (3*b*) p	1160 ($^1/_2$)	1264 (4)	verd.
14	F	Cl		—	779 (00)	—	1059 (4)	1155 (2)	1263 (2)	—
15	Cl	NH_2	*	—	771 (0)	—	1072 (3) 0,20	1157 (0) 0,89	1266 (2) 0,25	1368 (0) ?
16	Cl	OH		—	769 (00)	—	1066 (3)	1157 (0)	verd.	—
17	Cl	Br		—	—	—	1061 (3)	1158 (1)	1250 (0)	1397 ($^1/_2$)
18	Cl	J		—	773 (0)	—	1055 (3)	1162 (1)	1259 (1)	1398 (1)
19	OCH_3	NH_2		—	760 ($^1/_2$)	838 (00)	1063 (0)	1153 ($^1/_2$)	—	—
20	OCH_3	OH		—	—	—	1079 (0)	1156 (00)	—	—
21	OCH_3	OCH_3	**	—	766 (1) 0,67	847 (0)	1082 (2) 0,37	1152 (1) 0,67	1268 (1)	1377 (0)
22	OCH_3	J		—	—	—	1062 ($^1/_2$)	1171 (0)	—	—

Tabelle 10. CH-Deformationsfrequenzen in para-Derivaten $X \cdot C_6H_4$-Y.

Nr.	X	Y		γ_5 (A_1u) v, ia	γ_4 (B_1u) v, a	γ_2 (B_2g); γ_3 (B_3g) dp, ia; dp, ia	δ_5 (B_2u) v, a	δ_3 (A_1g) p, ia	δ_1 (B_1g) dp, ia	δ_2 (B_3u) v, a
1	[NH_2	NH_2]		v	(740) m	verd.	(1090) ? s	1175 (2)	—	v
2	[OH	OH]		v	(750) m	836 (2)	(1080) ? st	1169 (3)	—	v
3	CH_3	CH_3	**	v	(720) s	809 (4)	(1030) ? st	1182 (4) p	1308 (2)	v
4	Cl	Cl	**	v	(720) s	811 ($^1/_2$) 0,65	(1010) st	1169 (5) 0,25	1291 (3) 0,55	v
5	Br	Br	*	v	(730) m	809 (00)	(1000) st	1172 (5)	1289 ($^1/_2$)	v
6	[J	J]		v	(740) s	—	(975) st	1179 (5)	—	v
7	CH_3	NH_2	**	698 (0)	740 (1) 0,60	817 (3*b*) p	1014 (0)	1179 (6) 0,23	1292 (1 ?)	verd.
8	CH_3	OH	**	702 (2) 0,87	742 (2)	823 (5) 0,15	1018 ($^1/_2$)	1172 (4) 0,34	1298 (1)	verd.
9	CH_3	OCH_3	**	704 (2) 0,67	—	835 (4)	1011 ($^1/_2$)	verd.	verd.	verd.
10	CH_3	Cl	**	692 ($^1/_2$)	—	815 (2) p	—	1175 (2)	1298 (2)	verd.
11	CH_3	Br	**	702 ($^1/_2$)	—	815 (2)	1012 (2)	1176 (1) 0,36	1300 ($^1/_2$) 0,69	verd.
12	CH_3	J	**	688 (00)	739 (00)	810 ($^1/_2$)	—	1180 (1) 0,20	1302 (0) 0,58	verd.
13	F	OH		696 (3)	—	835 (8)	—	1150 (4)	1284 ($^1/_2$)	—
14	F	OCH_3	**	699 (2) 0,78	—	846 (3)	—	1152 (4)	verd.	verd.
15	F	CH_3	*	693 (0) 0,63	733 (0)	824 (7) p	1001 (00)	1157 (4) 0,38	1297 ($^1/_2$)	verd.
16	F	Cl		694 (1)	—	840 (2)	—	1154 (3)	—	1390 (0)
17	F	Br		687 (0)	—	830 (2)	1005 (1)	1154 (4)	—	1371 (00)
18	F	J		681 (00)	—	819 (2)	1004 (0)	1155 (3)	—	—
19	Cl	NH_2	*	705 (00)	760 (0) ?	836 (6)	1002 (1)	1171 (2) 0,37	—	1382 (00)
20	Cl	OH	*	697 (1)	—	836 (4)	1008 (1)	1166 (3)	1284 ($^1/_2$)	—
21	Cl	OCH_3	**	698 (4) 0,53	—	829 (1) 0,27	1006 (3) p	1168 (4) 0,18	verd.	1404 ($^1/_2$)
22	Cl	Br	**	698 (00)	—	820 ($^1/_2$) p	—	1171 (5) 0,33	1299 ($^1/_2$) 0,56	1375 (0) 0,45
23	Br	NH_2		—	—	827 (5)	1004 (1)	1172 (3)	—	1381 (00)
24	Br	OCH_3	**	695 (1) 0,73	—	825 ($^1/_2$)	1000 (3)	1168 (6) 0,20	verd.	1385 (1) 0,38
25	J	NH_2		—	—	verd.	1006 ($^1/_2$)	1184 (3*b*)	—	1400 (00)

Derivaten tiefere Werte annimmt und auch stärker X-empfindlich ist. Insbesondere ist in den para-Spektren die Frequenzvertiefung auffällig, die sich bei Substitution durch F einstellt; gleichzeitig bewirkt, wie ergänzend bemerkt sei, der Substituent F eine deutliche Erhöhung der CH-Valenzfrequenzen.

g) δ_1 (3; A_{2g}; in Benzol unbeobachtbar). Abgesehen vom 1,3,5-Derivat, in welchem δ_1 in eine Kettenschwingung übergehen soll, finden sich fast in allen Derivatspektren im Frequenzgebiet zwischen 1240 und 1340 meist schwache, als Kettenfrequenzen nicht verwendbare Linien. Im 1,3,2-Derivat tritt jedoch eine Anomalie insofern ein, als $\delta_1 \sim 1300$ erwartet, jedoch 1150 (dies würde also δ_4 entsprechen) beobachtet wird.

h) δ_2 (15; B_{1u}; in Benzol unbeobachtbar). Die Aussagen über diese Frequenz sind am wenigsten überzeugend. Einerseits ist die Schwingung in para- und 1,3,5-Derivaten Raman-inaktiv bei symmetrischer Substitution, also wohl auch bei unsymmetrischer wenig intensiv zu erwarten. Anderseits weisen alle methylierten Benzole, die ja aus äußeren Gründen einen wesentlichen Bestandteil des zugrunde liegenden Beobachtungsmaterials bilden, eine $\delta(CH_3)$-Frequenz um 1378, also in dem hier in Betracht kommenden Frequenzgebiet auf. Endlich ist die Unterscheidung zwischen den mit benachbarten Werten zu erwartenden Frequenzen für δ_2 und ω_5 schwierig. Immerhin treten doch häufig genug schwache Linien zwischen 1370 und 1410 cm^{-1} auf, daß man einige Berechtigung daraus ableiten kann, die in Benzol unbeobachtbare δ_2-Linie an dieser Stelle zu suchen.

4. Über die unbeobachtbaren CH-Deformationsfrequenzen des Benzols.

Auf Grund von Modellrechnungen, von Beobachtungen an deuteriertem Benzol in Verbindung mit der Produktregel, von Auftreten schwächster überzähliger Linien in flüssigem Benzol selbst und deren Zurückführung auf Durchbrechung der Auswahlregeln sowie von anderen in ihrer Begründbarkeit und Beweiskraft weniger durchsichtigen Überlegungen sind bereits zahlreiche Autoren zu Aussagen über die vermutliche Lage der unbeobachtbaren CH-Deformationsfrequenzen $\gamma_{4,5}$, γ_1, δ_1, δ_2 gekommen (s. die Tabelle auf Seite 248).

Für die Richtigkeit dieser Annahmen wird häufig eine Stütze darin erblickt, daß sie imstande sind, die experimentell bestimmte thermodynamische Charakteristik des Benzols mehr oder weniger exakt wiederzugeben; doch ist dies wohl nur eine notwendige, nicht aber auch hinreichende Gewähr, da es in Hinblick auf die Zahl der zu erratenden Frequenzwerte — es sind dies, wenn Entartungen doppelt gezählt werden, nicht weniger als 11 von insgesamt 30 — und auf die insbesondere gegen-

Tabelle 11. CH-Deformationsfrequenzen in trisubstituierten Benzolen C_6H_3XYZ.

Nr.	1 X	3 Y	5 Z		γ_1 (A_2'') v, a	$\gamma_{2,3}$ (E'') dp, ia	$\delta_{3,4}$ (E') dp, a	δ_2 (A_2') v, ia
1	OH	OH	OH		v	—	1229 ($^1/_2$) ?	v
2	CH_3	CH_3	CH_3	**	v	836 (0)	1160 (2) 0,82	v
3	Cl	Cl	Cl	**	v	—	1098 (2) p?	v
4	[Br	Br	Br]		v	—	1065 (1)	v
5	CH_3	CH_3	NH_2	**	752 (0)	835 (0) dp?	— 1158 (2) dp?	verd.
6	CH_3	CH_3	OH	**	—	—	1108 ($^1/_2$) p? 1160 (2) 0,82	verd.
7	CH_3	CH_3	Cl	**	737 (00)	846 (0) ?	1112 (5) 0,41 1163 (1) 0,75	verd.
8	CH_3	CH_3	Br	**	—	—	1109 (2) 0,44 1154 (0) 0,67	verd.
9	CH_3	CH_3	J	**	712 (0)	—	1109 (0) 1151 (00)	verd.

	1 X	2 Y	3 Z	γ_1 (B_2) dp, a	γ_2 (A_2) dp, ia	γ_3 (B_2) dp, a	δ_3 (A_1) p, a	δ_1 (B_1) dp, a	δ_2 (B_2) dp, a
10	CH_3	NH_2	CH_3	—	—	887 (1) ?	verd.	1151 (3 *b*)	verd.
11	CH_3	OH	CH_3	—	—	—	verd.	1154 (2)	verd.
12	CH_3	CH_3	CH_3	—	—	888 (0) ?	verd.	1163 (1)	verd.
13	CH_3	Cl	CH_3	—	—	886 (1) ?	1108 (1)	1160 (3)	verd.
14	CH_3	Br	CH_3	—	—	884 (1) ?	1106 (3)	1164 (3)	verd.
15	CH_3	J	CH_3	—	—	882 (0) ?	1104 (4)	1163 (?)	verd.

	1 X	3 Y	4 Z	γ (A'') dp, a		δ (A') p, a		
16	CH_3	CH_3	NH_2	verd.	—	—	1153 (1)	—	verd.
17	CH_3	CH_3	OH	verd.	—	—	—	—	verd.
18	CH_3	CH_3	CH_3	verd.	807 (1 *b*)	—	1150 (1)	—	verd.
19	CH_3	CH_3	Cl	—	—	—	1142 (0)	1283 (1)	verd.
20	CH_3	CH_3	Br	770 (00)	807 ($^1/_2$)	868 (0)	—	1282 (1)	verd.
21	CH_3	CH_3	J	—	800 (00)	857 (0)	—	1278 (1)	verd.

22	Cl	Cl	NH_2	—	—	verd.	1146 (3)	1239 (3)	1398 (2)
23	Cl	Cl	OH	—	—	verd.	1138 (6)	1232 (2)	1398 (1)
24	Cl	Cl	CH_3	—	—	verd.	1143 (3)	1251 (1)	verd.
25	Cl	Cl	Cl	—	—	—	1132 (3)	1243 (1)	—
26	Cl	Cl	Br	—	—	—	1142 (2)	1238 (0)	—
27	Cl	Cl	J	—	—	—	1140 (2)	1243 ($^1/_2$)	—
28	NH_2	CH_3	CH_3	—	779 (1)	—	—	1301 (2) ?	verd.
21	OH	CH_3	CH_3	—	—	—	1148 (1)	1285 (1)	verd.
30	CH_3	CH_3	CH_3	—	807 (1 *b*)	—	1150 (1)	—	verd.
31	Cl	CH_3	CH_3	—	808 (0)	—	—	1282 ($^1/_2$)	verd.
32	Br	CH_3	CH_3	—	—	—	—	1285 ($^1/_2$)	verd.
33	J	CH_3	CH_3	—	800 (1)	—	—	1269 (0)	verd.
34	CH_3	NH_2	CH_3	—	—	—	1156 (4)	verd.	verd.
35	CH_3	OH	CH_3	—	—	—	1157. (0)	verd.?	verd.
36	CH_3	CH_3	CH_3	—	807 (1 *b*)	—	1150 (1)	—	verd.
37	CH_3	Cl	CH_3	verd.	—	verd.	—	1278 ($^1/_2$)	verd.
38	CH_3	Br	CH_3	—	—	verd.	1150 (0)	1273 (1)	verd.
39	CH_3	J	CH_3	—	807 (0)	verd.	—	1267 (2)	verd.
40	Cl	NH_2	CH_3	—	—	—	1136 (2)	verd.	verd.
41	Cl	OH	CH_3	—	—	—	—	verd.	verd.
42	Cl	CH_3	CH_3	—	808 (00)	—	—	1282 ($^1/_2$)	verd.
43	Cl	Cl	CH_3	—	—	—	1143 (3)	1251 (1)	verd.
44	Cl	Br	CH_3	—	—	—	1139 (2)	1260 (3)	verd.
45	Cl	J	CH_3	—	—	—	1138 (3)	1257 (3)	verd.
46	Cl	NH_2	Cl	—	—	—	1092 (5)	1298 (3)?	—
47	Cl	OH	Cl	—	796 (0)	—	1081 (2)	1272 (1)	1383 (0)
48	Cl	CH_3	Cl	—	—	—	1095 (6)	1269 (00)	verd.
49	Cl	Cl	Cl	verd.?	—	—	1098 (3)	1243 (1)	—
50	Cl	Br	Cl	verd.	—	—	1099 (7)	1252 (4)	1341 (2)
51	Cl	J	Cl	—	—	—	1095 (8 *b*)	1247 (6)	1357 (1 *b*)?

über höheren Frequenzwerten geringe Empfindlichkeit der Berechnung mancherlei in *dieser* Hinsicht befriedigende Annahmen geben wird.

	$\gamma_{4,5}$	γ_1	δ_2	δ_1
Kohlrausch[2]	—	—	1094	1258
Ingold[2]	890	1000	1145	1240
Lord-Andrews[2]	1160	1520	1145	1190
Langseth-Lord[2]	845	1048	—	1195
Rolla[3]	890	1000	1145	1219
Duchesne-Penney[4]	1099	1516	1111	1307
Pitzer-Scott[5]	985	1016	1170	1298
Kohlrausch-Wittek[6]	690	780	1400[7]	1320[7]

Wir selbst[6] betrachteten als Kriterium für die richtige Wahl der in Betracht kommenden Frequenzwerte in erster Linie die Erfüllung der Forderung, daß von den in flüssigem Benzol irregulär und entgegen den Auswahlregeln auftretenden Raman-Linien nur jene als γ- bzw δ-Schwingungen angesehen werden dürfen, die sich im ungefähr gleichen Frequenzbereich auch in den Derivatspektren nachweisen lassen, soferne sie nach den Auswahlregeln und den Erfordernissen des spektralen Überganges erwartet werden können. — Für eine große Zahl von ein- bis dreifach substituierten Abkömmlingen ist dies nun geprüft und die getroffene Wahl entsprechend den Angaben der Tabellen 7 bis 11 bzw. entsprechend deren Zusammenfassung in Tabelle 6 a, b — man kann wohl sagen im wesentlichen (ernsthafte Anomalie anscheinend nur für δ_1 bei 1,2,3-Substitution) — bestätigt worden.

Gleichwohl ist auch hierin noch kein endgültiger Beweis zu erblicken, da es sich zum Teil um recht schwache Linien handelt und Störungen durch Verunreinigungen, durch Auftreten von Obertönen und manchmal vielleicht auch durch nicht völlig gesicherte Zuordnung nicht auszuschließen sind. Doch steckt in dem Umstand, daß die Erfahrungen an rund 150 hier besprochenen und mindestens ebensoviel hier nicht im einzelnen angeführten Derivaten sich in bezug auf die nicht als Kettenschwingungen verwendbaren Raman-Linien einem einheitlichen Gesichtspunkt — nämlich passende Wahl der Benzol-CH-Frequenzen und Anwendung der Symmetrievorschriften — fast vollkommen unterordnen, immerhin ein erheblicher Wahrscheinlichkeitsgehalt für die Angemessenheit des Verfahrens und die Richtigkeit seiner Ergebnisse.

[2] Literatur vgl. „Ramanspektren", Acad. Verl. Ges. 1943.

[3] *M. Rolla*, Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna. **1941**, 65.

[4] *J. Duchesne* und *W. G. Penney*, Bull. Soc. Roy. Sci. Liége **1939**, 514.

[5] *K. S. Pitzer* und *D. W. Scott*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 803 (1943).

[6] *K. W. F. Kohlrausch* und *H. Wittek*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **150**, 75 (1941).

[7] Die Zahlenwerte für δ_1 und δ_2 wurden später vertauscht gegenüber den ursprünglichen Angaben bei *Kohlrausch-Wittek*.[6]

Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung 173, Benzolderivate XXX: Interpolierte Ramanspektren.

Von

K. W. F. Kohlrausch, w. M. d. österr. Akad. d. Wiss.

284. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz.

(Eingelangt am 10. Jan. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jan. 1946.)

Wie aus den vorangehenden Mitteilungen dieser Untersuchungsfolge zu entnehmen ist, bewirkt die schrittweise Substitution durch X in der Reihenfolge X = NH_2, OH, F, CH_3, Cl, Br, J, vorgenommen an Benzol selbst oder an Anilin, Phenol, Toluol, Fluor-, Chlor-, Brom-, Jod-Benzol oder an Xylol, Dichlorbenzol usf. einen derart regelmäßigen Frequenzübergang von einem Derivat zum anderen, daß für noch nicht bearbeitete Glieder solcher Reihen das unbekannte Raman-Spektrum mit einiger Sicherheit mindestens in allen wesentlichen Zügen interpoliert werden kann. Da für eine Anzahl dieser noch nicht spektroskopierten Benzolabkömmlinge die Bearbeitung teils wegen schwieriger Beschaffbarkeit, teils wegen ungünstiger Aufnahmebedingungen — hochschmelzend, farbig, unbeständig bei Belichtung — wohl nicht so bald zu gewärtigen ist, kann einstweilen auch die ungefähre Kenntnis des spektralen Typus für Zwecke der Praxis von gewissem Wert sein. Aus dieser Erwägung heraus werden im folgenden die durch Interpolation ermittelten Erwartungsspektren trotz der ihnen noch anhaftenden Unvollkommenheit für 32 zwei- und dreifach substituierte Benzolderivate tabellarisch veröffentlicht.

Zu den Tabellen ist erläuternd zu bemerken: In der jeweils obersten Zeile ist die „Zuordnung" angedeutet, die im Sinne der von uns gehandhabten Bezeichnungsweise auf die Zuordnung im Spektrum des zugehörigen Radikals (bei Diderivaten $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$ auf $X \cdot C_6H_4$ *oder* $C_6H_4 \cdot Y$) bezogen ist. $\omega_{i\,(j)}$ bedeutet, daß die betreffende Schwingung die Form ω_i hat, jedoch in die Frequenz ω_j des Radikals übergeht; ein Fall, der nur eintritt, wenn das das Radikal ersetzende Molekül (z. B.

$X \cdot C_6H_5$ statt $X \cdot C_6H_4$) andere Symmetrieeigenschaften hat als die Moleküle der betreffenden Reihe. ω_i^j zeigt an, daß die Frequenz je nach Art der Substituentenvariation nach ω_i oder nach ω_j des Radikals übergeht. — Der angegebene Polarisationszustand bezieht sich auf jenen der betreffenden Linie bei symmetrischer Substitution, d. i. bei gleichartigen Substituenten X = Y. — Die Erwartung bezüglich der relativen Intensität kann der Natur des Verfahrens nach nur als grobe Schätzung gewertet werden. — Die Genauigkeit der Frequenzangaben ist auf etwa ± 5 bis ± 10 anzusetzen. — Angaben über die CH-Valenzfrequenzen wurden, weil von geringerem praktischem Interesse, nicht gemacht.

1. Meta-Derivate.

Tabelle 1. meta-Derivate: 1,3—$X \cdot C_6H_4 \cdot Y$.

	X	Y	Γ_5 (dp) mst	Γ_4 (dp) mst	ω_{12} (p) m	ω_{13} (p) st	ω_{10} (dp) m	ω_{11} (dp) m	$\omega_1^{(2)}$ (p) st	$\omega_{2\,(1)}$ ss	ω_4 (p) sst	ω_3 (p) st	$\omega_{7,8}$ (p, dp) m
1	NH_2	NH_2	225	245	360	530	515	610	758	~ 950 ?	990	1320	1590
2	OH	NH_2	222	242	358	530	515	610	750	~ 950 ?	990	1302	1590
3	F	NH_2	220	240	350	530	515	605	740	~ 950 ?	1000	1298	1590
4	F	OH	220	240	340	530	515	600	740	~ 950 ?	1000	1285	1595
5	OH	Br	175	240	210	310	475	530	670	~ 870	992	1250	1580
6	F	Br	172	240	202	310	445	520	670	~ 860	1000	1220	1585
7	NH_2	J	160	240	190	260	490	530	660	~ 840	990	1285	1580
8	OH	J	158	240	188	260	470	530	660	~ 840	992	1250	1580
9	F	J	155	240	180	260	440	520	660	~ 840	990	1220	1580
10	Br	J	148	190	110	258	310	335	640	~ 720	988	1185	1555
11	J	J	140	170	85	254	270	335	640	— 720	988	1182	1545

2. Ortho-Derivate.

Tabelle 2. ortho-Derivate: 1,2—$X \cdot C_6H_4 \cdot Y$.

	X	Y	Γ_5 (dp) st	Γ_4 (dp) mst	ω_{12} (p) m	ω_{13} (dp) m	ω_{10} (dp) mst	ω_{11} (p) sst	$\omega_1^{(2)}$ (p) st	$\omega_{2\,(1)}$ (dp) s	ω_4 (p) sst	ω_3 (dp) st	$\omega_{7,8}$ (p, dp) m	m
1	NH_2	NH_2	205	300	345	455	545	585	775	870	1030	1270	1580	1600
2	OH	NH_2	202	300	340	450	540	585	775	865	1030	1270	1580	1600
3	F	NH_2	195	285	330	448	535	585	765	860	1030	1270	1580	1600
4	F	OH	190	285	320	445	550	580	760	850	1030	1255	1580	1610
5	F	F	188	280	310	445	545	580	755	850	1032	1240	1580	1610
6	F	Br	158	250	210	295	455	545	655	820	1030	1230	1575	1590
7	NH_2	J	150	250	190	250	430	545	640	825	1015	1260	1575	1600
8	OH	J	150	250	190	250	455	540	640	825	1025	1250	1570	1585
9	F	J	145	242	190	250	430	542	640	810	1025	1230	1570	1590
10	Br	J	140	230	90	230	350	365	635	700	1030	1090	1560	?
11	J	J	135	190	50	220	320	320	635	690	1025	1085	1558	?

Tabelle 3a. Trisubstituiertes Benzol $F \cdot C_6H_3 \cdot XY$.

	X	Y	Z	Γ_6	Γ_5	Γ_4	ω_{14}	ω_{15}	$\omega_{12}{}^{10}$	$\omega_{10}{}^{13}$	$\omega_{13}{}^{10}$	ω_{11}	γ
1	1 F	3 F	5 F	v	240 st		285 st		540 m		590 sst	v	v
2	1 CH_3	3 CH_3	5 F	185 s	220 st	230 st	270 m	280 m	508 st	518 st	575 sst	?	750 ss
3	1 CH_3	3 CH_3	2 F	<200	230 st	270 st	270 st	270 st	490 m	542 m	660 sst	755 ss	?
4	1 CH_3	2 CH_3	3 F	~160?	230 st	275 m	230 st	275 m	485 m	535 m	660 sst	755? s	?
5	1 CH_3	3 CH_3	4 F	<200	210 st	330 st	280 m	330 st	435 m	480 st	560 st	712 st	760 ss
6	1 CH_3	2 CH_3	4 F	~140	210 st	320 st	290 s	330 st	440 m	480 st	560 st	720 st	800? ss
7	1 CH_3	4 CH_3	2 F	~150	220 st	320 st	280 m	320 st	440 m	480 st	560 st	720 st	800? ss
8	1 CH_3	4 Cl	2 F	~120	205 st	310 st	230 m	310 st	380 st	450 s	545 st	650 m	?
9	1 Cl	4 Cl	2 F	~110	210 st	310 st	160 m	265 st	340 st	450 s	530 m	570 m	?
10	1 Cl	3 Cl	4 F	~130 st	200 st	330 m	188 m	270 s	380 st	395 m	470 st	645 m	?

Tabelle 3b.

	X	Y	Z	γ	ω_1	ω_2	ω_4	δ	δ	ω_3	ω_5	$\omega_{7,8}$	
1	1 F	3 F	5 F	840? ss	890 ss		995 sst	1180 m		1320 st	?	1605 st	
2	1 CH_3	3 CH_3	5 F	840 ss	880 ss		995 sst	1105 m	1160 m	1305 st	?	1585 st	1610 st
3	1 CH_3	3 CH_3	2 F	850 ss	820 ss	880 s	1090 st	1100 s	1160 m	1360 m	1480? s	1590 m	
4	1 CH_3	2 CH_3	3 F	?	815? ss	890? ss	1090 st	1160 m	1200? m	1250 st	1470 s	1570 m	1590 m
5	1 CH_3	3 CH_3	4 F	850? ss	760 st	930 m	1200? s	1150 s	1280 s	1250 st	?	1575 m	1610 m
6	1 CH_3	2 CH_3	4 F	850? ss	750 st	930 m	1200 s	1150 ss	1280 ss	1250 st	?	1575 st	1610 st
7	1 CH_3	4 CH_3	2 F	850? ss	750 st	930 st	1220 s	1150 ss	1280 ss	1240 st	?	1575 st	1615 st
8	1 CH_3	4 Cl	2 F	?	745 st	880 s	1200 st	1150 s	1260 ss	1220 st	1480 s	1575 m	1600 st
9	1 Cl	4 Cl	2 F	?	700 sst	860? ss	1050 st	1090 st	1270 s	1220 st	1480 s	1570 st	1590 st
10	1 Cl	3 Cl	4 F	?	710 st	840 st	1100 st	1140 m	1250 m	1225 st	1480 s	1590 st	

In der Tabelle nicht angeführt sind die in den Spektren meist fehlenden Frequenzen für Γ_1, Γ_2, Γ_3 (im Bereich 400 bis 500 cm^{-1}), ω_5, ω_6 (1400 bis 1500), ω_9 (1680?); ferner die allen Spektren gemeinsamen CH-Frequenzen $\gamma_4 \sim 730$ (?) (*ss*), $\gamma_1 \sim 770$ (*ss*), $\gamma_{2,3} \sim 850$ (*ss*), $\delta_3 \sim 1050$ bis 1090 (*m*), $\delta_4 \sim 1145$ bis 1165 (*s*), $\delta_1 \sim 1245$ bis 1270 (*s*), $\delta_2 \sim 1370$ bis 1410 (*ss*) sowie bei Substitution durch die Methylgruppe die Frequenzen δ_π (CH_3) ~ 1378 (*m*) und $\delta_\sigma \sim 1445$ (*s*).

Die Angaben der Tabelle 2 sind zu ergänzen durch die Frequenzen für Γ_1, Γ_2, Γ_3, ω_5, ω_6, ω_9, δ_π (CH_3), δ_σ (CH_3) wie bei meta; ferner durch $\gamma_4 \sim 700$ (*ss*), $\gamma_1 \sim 730$ bis 760 (*ss*), $\gamma_{2,3} \sim 850$ (*s*), $\delta_3 \sim 1080$ bis 1120 (*s*), $\delta_4 \sim 1140$ bis 1160 (*m*), $\delta_1 \sim 1260$ bis 1300 (*s*), $\delta_2 \sim 1370$ bis 1390 (*ss*).

3. Trisubstituierte Benzole.

Tabelle 3 ist zu ergänzen (soweit nicht im Trifluorbenzol verboten) durch Γ_1, Γ_2, Γ_3, ω_5, ω_9, δ_π (CH_3) und δ_σ (CH_3) wie bei meta; ferner durch $\delta_2 \sim 1390$ (?) (*ss*).

Über die Struktur des Glanzkohlenstoffs.

Von
G. Ruess.

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 11. Jan. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Jan. 1946.)

Durch thermische Spaltung stark verdünnter kohlenwasserstoffhaltiger Gase scheidet sich auf 650 bis 1000° heißen festen Flächen direkt aus der Gasphase elementarer Kohlenstoff ab, der sich durch besondere Eigenschaften auszeichnet. *K. A. Hofmann* und *C. Röchling*[1] haben diesen Kohlenstoff erstmalig beschrieben und untersucht und ihn wegen der unter bestimmten Abscheidungsbedingungen auftretenden hochglänzenden Formen als Glanzkohlenstoff bezeichnet.

Die äußere Erscheinung des Glanzkohlenstoffs ist weitgehend abhängig von der Art der Flächen, an welchen er zur Abscheidung gelangt. Auf glatten Flächen wie auf glasiertem Porzellan oder geschmolzenem Quarz entstehen graue bis tiefschwarze hochglänzende Überzüge, die in einer Dicke bis zu etwa 10^{-4} mm festhaften, bei größerer Dicke sich wegen der ungleichen Wärmeausdehnung als beiderseits hochglänzende harte Blättchen von der Fläche ablösen. Erfolgt die Abscheidung an rauhen Flächen, wie z. B. unglasiertem Porzellan, so bilden sich fester haftende Überzüge mit matterem metallisch grauem Glanz.

Zwischen den hochglänzenden schwarzen und den an rauhen Flächen abgeschiedenen grauen Formen besteht, wie *K. A. Hofmann* und *U. Hofmann*[2] gezeigt haben, kein wesentlicher Unterschied. Sie haben bei gleicher Entstehungstemperatur dieselbe Kristallgröße und zeigen auch in chemischer Hinsicht gleiches Verhalten.

Alle Formen des Glanzkohlenstoffs zeichnen sich durch besondere

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 2071 (1923).
[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2433 (1926).

Härte, chemische Widerstandsfähigkeit und gutes elektrisches Leitvermögen aus. Auf Grund dieser Eigenschaften hat die von *K. A. Hofmann* und *C. Röchling*[1] erstmalig beschriebene Herstellung von Glanzkohlenstoffüberzügen weitgehende technische Bedeutung für die Erzeugung von Hochohmwiderständen gewonnen.

Die Struktur des Glanzkohlenstoffs zeigt nach *K. A. Hofmann* und *U. Hofmann*[2] das Gitter des Graphits. Die Kristallgröße wurde nach der von *Scherrer*[3] angegebenen Formel aus der Verbreiterung der Interferenzen zu 38 Å für den würfelförmig gedachten Kristall berechnet. Die große Härte, chemische Widerstandsfähigkeit und die glatte Oberfläche der Glanzkohlenstofflamellen wurde durch dichte und gleichmäßige, aber kristallographisch völlig ungeordnete Lagerung der einzelnen Kohlenstoffkristalle erklärt. Die auffallend starke Lichtreflexion sollte dadurch zustande kommen, daß die einzelnen Kristalle etwa hundertmal kleiner sind als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes und auf der glatten Oberfläche in gleichmäßig dicker Schicht abgelagert werden.

Vor kurzem haben nun *A. H. White* und *L. H. Germer*[4] durch Elektronenbeugung an dünnen, aus Methan auf Quarz niedergeschlagenen Kohlenstofffilmen nachgewiesen, daß diese aus etwa 8×20 Å großen Einzelkristallen bestehen, die weitgehend einheitlich mit den Basisflächen parallel zu der Unterlage orientiert sind. Schon viel früher hatte *P. Ramdohr*[5] durch mikroskopische Untersuchungen von Schliffen in polarisiertem Licht gezeigt, daß beim Retortengraphit deutlich schalenförmige Aggregate von etwa 0,1 mm Dicke erkennbar sind, die das polarisierte Licht optisch einheitlich reflektieren und daher aus gleichmäßig mit der Basis parallel zur Schalenwölbung ausgerichteten Einzelkristallen bestehen.

Da der Glanzkohlenstoff bei Erhöhung der Abscheidungstemperatur sich allmählich in Struktur und Aussehen dem Retortengraphit nähert, war es naheliegend zu prüfen, ob nicht auch hier eine solche geordnete Lagerung besteht.

Herstellung des Glanzkohlenstoffs.

Ein Quarzrohr wurde im Rohrofen auf eine Innentemperatur von 850° erhitzt und mit der Wasserstrahlpumpe auf etwa 10 mm Hg evakuiert. Unter gleichmäßig fortgesetztem Saugen mit der Wasserstrahlpumpe wurde nun während zwei Stunden Propan in das Vakuum einströmen gelassen, so daß sich ein Propan-Wasserdampfdruck von 15 mm Hg einstellte. Nach dem Auskühlen im Vakuum lösten sich von der Rohrwandung Glanzkohlenstoffblättchen von etwa 0,05 mm Dicke und beiderseitigem tiefschwarzem Hochglanz ab. Der so hergestellte Glanzkohlenstoff wird im folgenden mit GK 850 bezeichnet.

[3] *P. Scherrer* in *Zsigmondy*: Kolloidchemie, 4. Aufl., S. 394.
[4] J. chem. Physics **9**, 492 (1941).
[5] Arch. Eisenhüttenwes. **1**, 669 (1928).

In sonst gleicher Weise wurde ein zweiter Glanzkohlenstoff bei einer Rohrinnentemperatur von 930° und einem Propan-Wasserdampfdruck von 22 mm Hg hergestellt. Auf Grund der größeren Bildungsgeschwindigkeit bei der höheren Propankonzentration und der erhöhten Temperatur waren die Blättchen hier bis zu 0,1 mm dick und zeigten grauen metallischen Glanz. An der Eintrittsstelle des Propans in die heiße Rohrzone hatten sich auf den Blättchen wohl infolge der hohen Kohlenwasserstoff-Konzentration graugläzende, bis zu 8 mm lange Nadeln von etwa 0,1 mm Durchmesser abgeschieden (Bezeichnung der Blättchen und Nadeln mit GK 930). Die röntgenographische Untersuchung zeigte völlige Übereinstimmung der bei 930° gebildeten Nadeln und Blättchen in den Kristallgrößen.

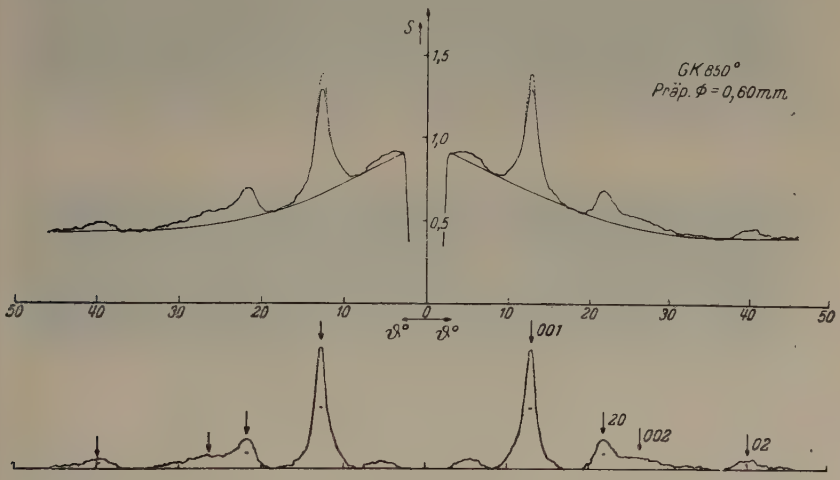


Abb. 1. Photometerkurve von GK 850.

Die wie oben beschrieben hergestellten Glanzkohlenstoffe waren praktisch völlig aschefrei und ergaben bei der Verbrennung nach der Halbmikromethode einen Kohlenstoffgehalt von über 97% C. Unter Berücksichtigung der sehr langen Zeit, die zur Verbrennung des Glanzkohlenstoffs nötig ist, können diese Glanzkohlenstoffe als reiner elementarer Kohlenstoff angesehen werden.

Beide unter etwas verschiedenen Bedingungen hergestellten Glanzkohlenstoffe zeigen ähnliche Gitterkonstanten und wenig verschiedene Kristallgrößen. Merkwürdig erscheint, daß der bei niedrigerer Rohrtemperatur abgeschiedene GK 850 höhere Kristalle ausweist, als der bei höherer Temperatur entstandene GK 930, der dafür größere Blättchendurchmesser besitzt. Doch ist zu beachten, daß die Berechnung der Kristallhöhen durch eventuelle Unregelmäßigkeiten der Schichtabstände ziemlich beeinflußt werden kann, und daß die Abscheidung des GK 930 unter anderen Bedingungen, nämlich bei wesentlich höherer Propankonzentration erfolgte.

Röntgenuntersuchung der Glanzkohlenstoffe.

Bestimmung der Kristalldimensionen. Die Kristallgröße der Glanzkohlenstoffe wurde nach der für schwach absorbierende Präparate gel-

tenden Formel von *v. Laue* und *Brill*[6] aus der Verbreiterung der Interferenzen bestimmt.

Die Glanzkohlenstoffe wurden feinst gepulvert in Glaskapillaren von etwa 0,6 mm Durchmesser eingefüllt und die Röntgenaufnahmen in Kammern mit 57,3 mm Durchmesser mit CuKα-Strahlung, die mit Ni gefiltert war, ausgeführt. Zur Ermittlung der Halbwertsbreiten wurden die Aufnahmen mit einem Mikrophotometer von *Schmidt* und *Haensch* mit einer Spaltbreite 0,08 mm von Hand photometriert (Ablesung alle 0,2 mm). Aus den im

Abb. 2 a. *Debye-Scherrer*-Diagramm von GK 850 (Blättchen).

Abb. 2 b. *Debye-Scherrer*-Diagramm von GK 930 (Nadeln).
Kameradurchmesser 57,3 mm. CuKα-Strahlung mit Ni-Filter.

Maßstab 1 : 10 gezeichneten Photometerkurven (s. Abb. 1) wurden nach graphischem Abzug der Streuschwärzung die Halbwertsbreiten bestimmt.

Die Form der Kristalle wurde im Anschluß an *U. Hofmann* und *D. Wilm*[7] als die hexagonaler Prismen mit abgerundeten Kanten durch Kristallhöhe und Durchmesser bestimmt. Die Kristallhöhe wird aus der Halbwertsbreite der (00 l) Interferenz bei 3,46 Å ermittelt, die in der Photometerkurve direkt ausgemessen werden kann. Da bei Glanzkohlenstoff keine (*hkl*) Interferenzen mehr auftreten und daher keine regelmäßige Orientierung der einzelnen Schichtebenen zueinander in a- und b-Richtung mehr vorliegt, wird nach *U. Hofmann*[8] diese Interferenz wie bei allen feinkristallinen Kohlenstoffen mit (001) indiziert. Zur Bestimmung des Kristalldurchmessers können die Halbwertsbreiten von (20) und (02) verwendet werden, die hier an Stelle der (200) und (020) Interferenzen auftreten. Das Maximum der (02) Interferenz, das sich graphisch schwer genau ermitteln ließ, wurde durch die Beziehung $\sin\vartheta\,(20)\cdot\sqrt{3} = \sin\vartheta\,(02)$ rechnerisch festgestellt. (20) läßt sich bei allen kleinkristallinen Kohlenstoffen sehr gut auswerten, da die nahe benachbarte Interferenz (201) nicht mehr störend in Erscheinung tritt. Dagegen war bei Glanzkohlenstoff die Auswertung von (02) schon

[6] *M. v. Laue*, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. **64**, 115 (1926); *R. Brill*, vgl. Übersicht in Kolloid-Z. **55**, 164 (1931).

[7] Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 504 (1936).

[8] Wien. Chemiker-Ztg. **46**, 97 (1943).

unsicher. Ebenso war die Ausmessung von (002) nicht mehr mit hinreichender Sicherheit möglich. Da (20) und (02) als Kreuzgitterinterferenzen einzelner Schichtebenen einen nach größerem ϑ hin stark abgeflachten Abfall zeigen, wurde der Abfall der Interferenzen nach großem ϑ zur Ausmessung der Halbwertsbreite symmetrisch zum Anstieg von kleineren Winkeln gezeichnet.

Die aus den so ermittelten Halbswertbreiten nach der Formel von *v. Laue* und *Brill*[6] unter Berücksichtigung aller Korrekturen berechneten Kristallgrößen und die aus der Lage von (001) bzw. (20) berechneten Gitterkonstanten zeigt Tabelle 1. Die Werte weichen nur wenig von den von *K. A. Hofmann* und *U. Hofmann*[2] ermittelten Daten ab.

Ermittlung der Textur. Glanzkohlenstoffblättchen wurden in etwa 0,3 mm breite Streifen geschnitten und ebenso wie Nadeln zur Röntgenaufnahme in Glaskapillaren von 0,5 mm Durchmesser eingefüllt, und mit Ni gefilterten CuKα-Strahlung aufgenommen. Während der Aufnahme wurden die Präparate um eine in der Blättchenebene oder in der Nadelachse liegende Achse gedreht. Die Drehachse stand senkrecht zum Primärstrahl.

Tabelle 1.

Präparat	Gitterkonstanten in Å		Halbwertsbreiten in mm		Kristalldimensionen in Å			
					aus der Interferenzverbreiterung		aus der Kleinwinkelstreuung von	
							Blättchen	Pulver
	Schichtabstand	a-Achse	(001)	(20)	Höhe (001)	Durchmesser (20)	Höhe	mittl. Teilchengröße
GK 850	3,47	4,16	1,70	2,35	31	21,5	22,0	17,6
GK 930	3,46	4,16	2,60	1,80	18	31,0	19,6	25,9

Die Röntgendiagramme der Blättchen und Nadeln (Abb. 2) zeigen deutliche Textur der (00l) Interferenzen, und zwar ist die Intensität dieser Interferenzen auf den Äquator der Aufnahme zusammengezogen. Daraus folgt, daß die Basisflächen der hexagonalen Kristalle in den Glanzkohlenstoffblättchen parallel zur Blättchenebene und in den Nadeln parallel zur Nadelachse liegen.[9]

Diese geordnete Lage im Verein mit gleichmäßig dichter Packung erklärt die spiegelnde Glätte und den hohen Glanz der Glanzkohlenstoffblättchen besser und zwangloser als die alte Annahme nur gleichmäßiger aber regelloser Lage unsichtbarer Kristalle und gibt auch für die große

[9] Eine weitere Bestätigung dafür ergab sich aus einer uns erst kürzlich, längere Zeit nach Fertigstellung der vorliegenden Arbeit, zugänglichen Untersuchung von *J. Gibson, H. L. Riley* und *J. Taylor* [Nature (London) **154**, 544, (1944)], die an Hand der Röntgenuntersuchung von aus Methan abgeschiedenen Kohlenstoffnadeln darauf hingewiesen haben, daß hier der erste Fall vorliegt, in dem ein fadenförmiges Aggregat aus lamellenförmigen Einheiten, deren Schichtebenen parallel zur Nadelachse liegen, aufgebaut ist.

Härte eine sehr gute Erklärung, wie dies *U. Hofmann*[2] für Retortengraphit und Koks begründet hat, bei denen in der harten Oberfläche dieselbe Kristallordnung herrscht.

Interferenz bei doppeltem Schichtabstand. Bei allen orientierten Aufnahmen von Glanzkohlenstoffen tritt innerhalb von (001) eine weitere stark verbreiterte Interferenz wesentlich geringerer Intensität auf, die ebenfalls (00 *l*) Textur aufweist (vgl. Abb. 2 und 3b). Photometerkurven

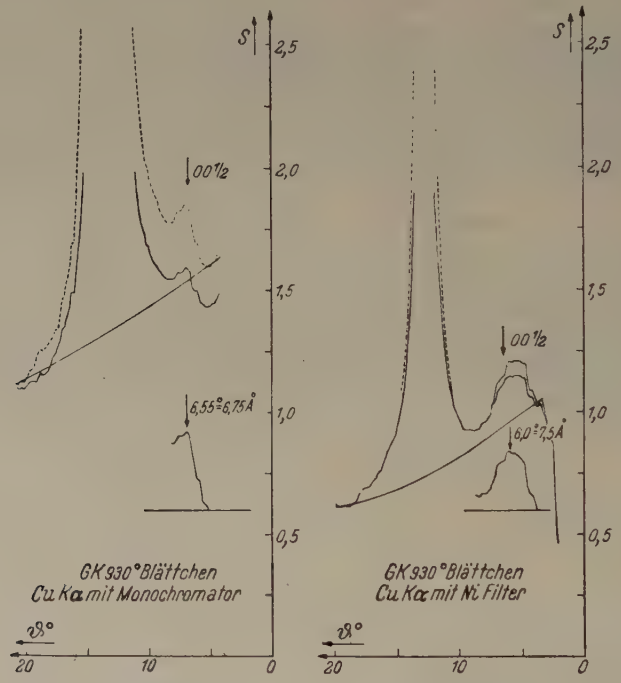


Abb. 3a mit monochromatischer CuKα-Strahlung.

Abb. 3b mit Ni-gefilterter CuKα-Strahlung.

Abb. 3. Photometerkurven von GK 930.

dieser Interferenz ergeben ein Maximum bei 7,5 Å ($\delta = 6{,}0°$). Da nicht mit monochromatischem Röntgenlicht gearbeitet worden war, war es nicht ausgeschlossen, daß diese Interferenz nur durch kurzwelligere Röntgenstrahlung, wie sie bei länger im Gebrauch stehenden Röhren auftritt, vorgetäuscht wurde. Es wurde daher eines dieser Präparate, das die Schwärzung bei etwa 7,5 Å besonders deutlich zeigte, mit monochromatisierter CuKα-Strahlung aufgenommen. Auch die monochromatische Aufnahme (Abb. 3a) zeigte diese Interferenz mit (00 *l*) Textur. Beim Photometrieren wurde ein wesentlich schärferes Maximum bei 6,75 Å ($\delta = 6{,}55°$) gefunden. Die Verlagerung des Maximums nach

großen Winkeln zeigt, daß die nur mit Ni gefilterte Strahlung eine durch kurzwelliges Röntgenlicht verursachte Streuung gibt, die mit der Interferenz zusammenfließt und das Maximum nach kleinen Winkeln verschiebt. Die Lage dieser Interferenz bei Verwendung monochromatischer Strahlung entspricht ziemlich gut dem doppelten Abstand der Schichtebenen von 3,46 Å.

Eine Deutung dieser Interferenz könnte so erfolgen, daß die Kristallplättchen zum Teil eine ungerade Anzahl von Schichtebenen haben. Bei den sehr dünnen Kristallplättchen erfolgt dann keine vollständige Auslöschung der von jeder zweiten Schichtebene ($d = 6{,}9$ Å) reflektierten Röntgenstrahlung mehr. Bei einem Kristall von etwa 17 Å Höhe mit fünf übereinander liegenden Schichtebenen haben die beiden gegeneinander wirkenden Netzebenenscharen ($d = 6{,}9$ Å) ein Verhältnis an Ebenen von 3 : 2, so daß also eine Interferenz auftreten kann, die freilich gegenüber (001) ($d = 3{,}46$ Å) wesentlich weniger intensiv sein muß, wie es aber auch dem experimentellen Befund entspricht. Da die Interferenz nur bei sehr feinkristallinen Kohlenstoffen auftritt, ihre Lage bei monochromatischer Röntgenstrahlung gut dem doppelten Schichtabstand entspricht und sie deutlich (001) Textur zeigt, dürfte diese Deutung sehr wahrscheinlich sein. Formal würde dann diese Interferenz die Indizierung $(00^1/_2)$ erhalten.

Die andere Annahme, daß es sich um eine Überstrukturinterferenz handelt, die durch eine regelmäßige Störung der Schichtebenenabstände hervorgerufen wäre, ist weniger wahrscheinlich, da sonst keine Gründe für eine solche Störung sprechen.

Ermittlung der Kristalldimensionen aus der Kleinwinkelstreuung.

Bei allen feinkristallinen Kohlenstoffen tritt in der Umgebung des Primärstrahles bei $\delta = 1$ bis 3° ein verhältnismäßig starker Anstieg der Streuschwärzungskurve auf. Diese Streuschwärzung hat *P. Krishnamurti*[10] untersucht und eine Schwärzung bei 13 Å ($\delta = 3{,}3°$) als interkristalline Interferenz gedeutet.

Die Untersuchungen von *O. Kratky*[11] über die Auswertung der Kleinwinkelstreuung zur Größen- und Formbestimmung submikroskopischer Teilchen gaben den Anlaß, die bei Glanzkohlenstoff auftretende starke Streuschwärzung näher zu untersuchen.

In einer Kamera von 114,6 mm Durchmesser wurde der Primärstrahl durch ein möglichst schmales Schirmchen ausgeblendet und so kurz belichtet, daß nur die sonst stärkste (00l) Interferenz mit vermeßbarer Intensität auftrat, die Streuschwärzung bei kleinen Winkeln aber

[10] Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. **5**, 473 (1930).
[11] Naturwiss. **26**, 94 (1938); **30**, 542 (1942).

nicht über den gut vermeßbaren Bereich der Schwärzung anstieg. Aus diesem Grund blieb auch ($00^1/_2$) unsichtbar. Um möglichst gleichmäßige Schwärzung zu erzielen, wurden die Filme in Agfa Atomal Feinkornentwickler entwickelt.

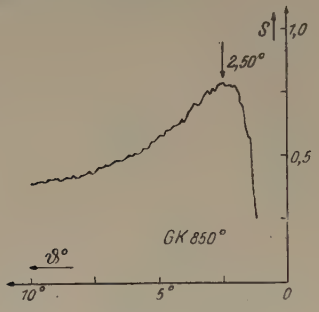


Abb. 4 a. Glanzkohlenstoff 850 Pulver

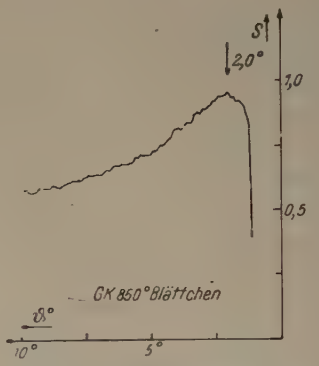


Abb. 4 b. Glanzkohlenstoff 850 Blättchen.

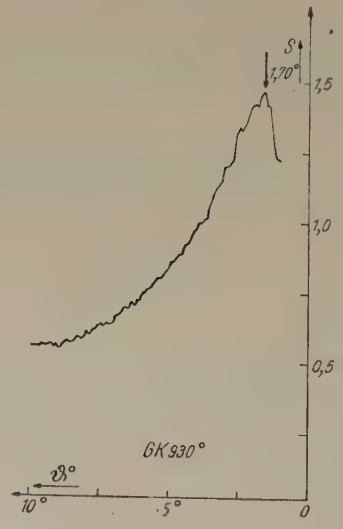


Abb. 4 a. Glanzkohlenstoff 930 Pulver.

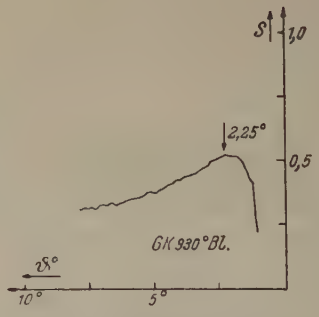


Abb. 4 d. Glanzkohlenstoff 930 Blättchen.

Abb. 4. Photometerkurven der Kleinwinkelstreuung.

Die Photometrierung einer so hergestellten Aufnahme eines feinst gepulverten GK 930 (Abb. 4 c) zeigte ein deutliches Maximum der Streuschwärzung bei $\delta = 1{,}70°$ entsprechend $d = 25{,}9$ Å. Bei einer Deutung dieses Intensitätsmaximums als interkristalline Interferenz der einzelnen dicht aneinander gelagerten Kohlenstoffkristalle, müßte dieser bei den Pulveraufnahmen gefundene Wert, dem Mittelwert aus Kristallhöhe

und Kristalldurchmesser entsprechen, was mit den aus den Halbwertsbreiten ermittelten Kristalldimensionen überraschend gut übereinstimmt. Bei einer in derselben Weise ausgeführten Aufnahme von einem Blättchenpräparat des GK 930, bei dem infolge der Orientierung die interkristalline Interferenz bevorzugt den mittleren Abstand der Kristalle senkrecht zu den Basisflächen ergeben müßte, erschien ein deutliches Schwärzungsmaximum bei $\delta = 2{,}25°$ ($d = 19{,}6$ Å) in guter Übereinstimmung mit der Höhe der Kristalle (Abb. 4 d).

Aufnahmen des GK 850 gaben weniger gute aber doch noch befriedigende Übereinstimmung. Insbesondere war hier das Maximum der Kleinwinkelstreuung beim Übergang vom Pulver zum Blättchenpräparat in entgegengesetzter Richtung verlagert (von 17,6 auf 22,0 Å), wie es die große Höhe der Kristalle verlangt (Abb. 4a und b, s. a. Tabelle 1).

Diese Ergebnisse dürfen wohl als Beweis dafür angesehen werden, daß die bei den feinkristallinen Kohlenstoffen auftretende besonders intensive Streuschwärzung bei $\delta \sim 2°$ auf interkristalline Interferenz zurückzuführen ist. Sie geben zugleich eine unabhängige Bestätigung der aus der Halbwertsbreite errechneten Kristalldimensionen. Da die Auswertung der Halbwertsbreite die Teilchengröße selbst ergibt, während die Kleinwinkelstreuung auf den mittleren Abstand der Teilchenmittelpunkte schließen läßt, stützt diese gute Übereinstimmung anderseits die zur Erklärung der chemischen Eigenschaften naheliegende Annahme dichter Lagerung der Einzelkristalle im Glanzkohlenstoff.

Auffallend ist, daß hier das Maximum der Kleinwinkelstreuung direkt auf den nach den Winkeln aufgetragenen Photometerkurven sichtbar war, während nach der von *O. Kratky*[11] angegebenen Auswertung zur Erkennung des Maximums die Änderung der Interferenzenergie mit linear ansteigenden δ-Werten aufgetragen werden soll. Der Grund dafür liegt wohl darin, daß einerseits beim Glanzkohlenstoff das Maximum infolge der Kleinheit der Kristalle bei viel größeren δ-Winkeln liegt, als in den von *Kratky* untersuchten organischen Hochpolymeren und anderseits die Teilchengröße beim Glanzkohlenstoff wohl ziemlich einheitlich ist. Die Auswertung der Kleinwinkelstreuung nach δ-Werten ergibt hier keinen Vorteil, da bei dem großen δ-Wert des Maximums Luftstreuung und Bremsstrahleffekt eine solche Auswertung stark stören.[19] Der sehr langsame Abfall der Kleinwinkelstreuung nach großem δ ist auffallend. Dies kann außer durch Luftstreuung durch verschiedene andere Faktoren, wie z. B. Streuungen an ungeordneten Atomen oder vielleicht höhere Ordnungen der Kleinwinkelstreuung verursacht sein.

Dieser Schwärzungszug der Kleinwinkelstreuung entkräftet den Einwand, den *U. Hofmann* und *D. Wilm*[7] gegen die Auslegung der Streuschwärzung von *P. Krishnamurti*[10] als interkristalline Interferenz anführten, daß auch Retortengraphit, bei dem eine interkristalline Inter-

ferenz erst bei $\delta = 1{,}1°$ (40 Å) auftreten kann, den starken Anstieg der Streuschwärzung bereits bei 15 bis 20 Å zeigt. Auch beim Retortengraphit kann der lange Anstieg der Streuschwärzung von großem δ her beobachtet werden, nur läßt er sich wegen des kleinen Winkels nicht so leicht bis zum Intensitätsmaximum verfolgen.

Zusammenfassung.

Die Kristalldimensionen des Glanzkohlenstoffs wurden aus der Interferenzverbreiterung berechnet. Dabei wurden etwas kleinere als die früher[2] angegebenen Werte gefunden. Der Glanzkohlenstoff bleibt aber nach seiner Kristallgröße in der Reihe der feinkristallinen Kohlenstoffe, entsprechend seiner Entstehungstemperatur zwischen den Russen und dem Retortengraphit.

Durch Röntgenaufnahmen orientierter Blättchen und Nadeln von zwei verschiedenen Glanzkohlenstoffen, die deutlich (00l) Textur zeigen, wurde nachgewiesen, daß die Einzelkristalle weitgehend einheitlich mit den Basisflächen parallel zur Oberfläche der Glanzkohlenstoffblättchen gelagert sind. Durch diese Ordnung werden die besonderen Eigenschaften, wie Hochglanz, Härte und chemische Widerstandsfähigkeit, erklärt.

Das Auftreten einer Interferenz, die dem doppelten Schichtabstand ($d = 6{,}9$ Å) entspricht, wurde durch die ungerade Zahl der Schichtebenen bei den sehr kleinen Kristallen zu deuten gesucht.

Die starke Streuschwärzung feinkristalliner Kohlenstoffe bei sehr kleinen Winkeln (Kleinwinkelstreuung) läßt sich als interkristalline Interferenz deuten und ebenfalls zur Bestimmung der Kristallgröße auswerten. Die so ermittelten Werte und ihre Änderung bei orientierten Blättchen waren in guter Übereinstimmung mit den aus der Interferenzverbreiterung errechneten Werte. Diese Übereinstimmung stützt gleichzeitig die Annahme dichter Lagerung der Einzelkristalle im Glanzkohlenstoff.

Herrn Prof. *U. Hofmann* bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die eingehende Diskussion der Ergebnisse besonderen Dank schuldig.

Über die Bestimmbarkeit der Konfiguration gelöster organischer Moleküle durch interferometrische Vermessung mit Röntgenstrahlen.

Von

O. Kratky und W. Worthmann.[1]

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 4. Febr. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Febr. 1946.)

Präzisierung und gedankliche Analyse der Aufgabe.

Die von der *Debye*schen Schule entwickelte Methode der interferometrischen Vermessung der Molekülgestalt mit Röntgenstrahlen[2, 3] kann zu gesicherten Ergebnissen führen, wenn die Substanz als Gas zur Untersuchung gelangt. Der Streueffekt ist dann rein intramolekular und das Beugungsbild läßt sich als Superposition von Einzeldiagrammen deuten, deren jedes *einem* intramolekularen Atomabstand zuzuordnen ist. Auf diesem Wege konnten wichtige Ergebnisse namentlich an ein-

[1] Das vorliegende Thema habe ich zu Beginn des Jahres 1942 meinem Mitarbeiter am Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Herrn Dipl.-Chem. *W. Worthmann*, als Dissertation gegeben. Der damalige Direktor des Institutes, Herr Prof. Dr. *P. A. Thiessen*, war an der Anregung zu dieser Arbeit beteiligt und hat, besonders im späteren Verlauf desselben, nämlich nach meinem Ausscheiden aus diesem Institut im Sommer 1943, durch wertvolle Diskussionen den Fortgang gefördert. Er hat sich bei der letzten mit mir über diesen Gegenstand geführten Besprechung die Entscheidung über meinen Vorschlag mitzupublizieren, offen gehalten. Durch die Kriegsereignisse habe ich den Kontakt mit den Herren *Thiessen* und *Worthmann* verloren. Da die Publikation im wesentlichen der Form entspricht, die ihr in gemeinsamer Arbeit mit Herrn *Worthmann* im Herbst 1944 gegeben worden war, so glaube ich mich verpflichtet und berechtigt, auch ohne vorherige Verständigung Herrn *Worthmann* als Autor mitanzuführen, wohingegen ich mich bezüglich der Beteiligung von Herrn *Thiessen* auf die obigen Feststellungen beschränken muß. *O. Kratky.*

[2] *P. Debye*, Physik. Z. **28**, 137 (1927).

[3] Zusammenfassende Darstellung mit Literaturangaben: *A. G. Trieschmann*, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 8/II, S. 106.

fachen organischen Molekülen erzielt werden. Bei komplizierteren Molekülen mit einer größeren Zahl von intramolekularen Abständen läßt sich aber im allgemeinen das Spektrum nicht mehr entwirren. Führt man jedoch in das Molekül einzelne schwere Atome ein, z. B. ein Paar von Jodatomen („Jodhanteln"), so überwiegt deren Streueffekt den der anderen Atome so beträchtlich, daß zumindest die Bestimmung des Abstandes dieser schweren Atome möglich wird.

Welche praktische stereochemische Bedeutung solchen Messungen zukommen kann, sei an Hand einiger Beispiele klargemacht.

Wenn im Diphenyläther die zum Sauerstoff paraständigen Wasserstoffatome durch Jod substituiert werden, so führt die Messung des Ab-

standes der Jodatome zur Bestimmung des *Valenzwinkels* α am Sauerstoffatom, da die Größe aller Atome und damit auch der Abstand der Jodatome vom Sauerstoff hinreichend genau bekannt ist. In analoger Weise kann der Valenzwinkel am Schwefel beim Thiodiphenyläther sowie am zentralen Kohlenstoffatom beim Diphenylmethan bestimmt werden. Bekanntlich hat *Lüttringhaus*[4] vor einigen Jahren den Abstand der paraständigen Gruppen oder Atome in solchen Verbindungen mit rein chemischen Methoden gemessen und daraus ebenfalls auf die Valenzwinkel zurückgeschlossen. Diese Arbeit regte uns dazu an, auf röntgenographischem Wege derartige Messungen zu versuchen. Sie wurde dadurch ermöglicht, daß Herr *Lüttringhaus* für uns dankenswerterweise die notwendigen Substanzen hergestellt hat.

Auch Fragen der freien Drehbarkeit werden nach dieser Methode sofort behandelbar. Die analoge Untersuchung z. B. des Dijoddekans (Jodatome endständig) ergibt die mittlere Länge des Moleküls und daher den *Verknäuelungsgrad*.

Die röntgenographische Untersuchung eines Dampfes ist aber praktisch nur bei ausreichend hoher Dampfdichte möglich. Um diese zu erzielen, muß man in der Regel Temperaturen anwenden, bei welchen bereits eine erhebliche Zersetzung von jodhaltigen Verbindungen eintritt. Es liegt daher nahe, die Untersuchung an den *gelösten* Molekülen vorzunehmen, wo die Erzielung einer ausreichend hohen Konzentration normalerweise möglich ist.[5] Hier treten allerdings bei der Auswertung

[4] *A. Lüttringhaus* und *K. Buchholz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 174 (1940).

[5] Die Untersuchung der Substanz als reine Flüssigkeit scheidet praktisch aus. Es liegen nämlich die *intra-* und *inter*molekularen Effekte im gleichen

der Vermessungsergebnisse große Komplikationen auf, vor allem weil das in weit überwiegender Menge vorhandene Lösungsmittel stört. Es mußten neue Gedankengänge und experimentelle Methoden entwickelt werden, um diese Schwierigkeiten zu überwinden. Im folgenden wird über dieses Verfahren und seine Prüfung durch Nachmessung bekannter Abstände berichtet. Auch die ersten Anwendungsversuche auf ungenau bekannte Abstände werden mitgeteilt, doch mußte die Untersuchung aus äußeren Gründen zu einem Zeitpunkt abgebrochen werden, wo die eigentliche Verwertung der Methode noch nicht weit gediehen war. Da aber unseres Wissens eine Vermessung intramolekularer Abstände an *gelösten* Stoffen bisher noch nie durchgeführt worden ist, schien uns die Mitteilung der neuen Methode an sich wünschenswert.

Die Komplikation gegenüber der Beugung am Gas wird sofort klar, wenn wir bedenken, daß nach der *Debye*schen Theorie mit dem Auftreten folgender Interferenzeffekte zu rechnen ist:

I. Die intramolekularen Interferenzen der gelösten Substanz.

II. Die intermolekularen Interferenzen der gelösten Substanz.

III. Die intra- und intermolekularen Interferenzen der Lösungsmittelmoleküle.

IV. Die intermolekularen Interferenzen zwischen Atomen der gelösten Moleküle und der Lösungsmittelmoleküle.

Es muß nun das Ziel sein, aus dieser Überlagerung von den unter I genannten Interferenzen den Effekt der *Jodhanteln* zu isolieren.

Die Vorschrift, nach der die Aufgabe gelöst werden kann, ist verhältnismäßig einfach. Man hat zunächst unter streng vergleichbaren Bedingungen Aufnahmen der beiden folgenden Lösungen herzustellen:

A. Der Lösung des Dijodides, der eine äquimolekulare Menge an unsubstituiertem Stoff zugesetzt ist; also z. B. die Lösung von p,p′-Dijoddiphenyläther und einer äquimolekularen Menge von Diphenyläther. (In den meisten Fällen wird man, namentlich wenn gelöster Stoff und Lösungsmittel eine größere Zahl gleicher intramolekularer Abstände aufweisen, die Vereinfachung anbringen können, daß man den Zusatz der nichtsubstituierten Verbindung zur Lösung des Dijodides wegläßt.)

B. Der Lösung des Monojodides, die in bezug auf Jod gleiche Konzentration aufweist, wie die erste Lösung; beim obigen Beispiel also die Lösung von p-Monojoddiphenyläther in der doppelten Molkonzentration des Dijodides.

Von der Aufnahme A ist dann die Aufnahme B zu subtrahieren,

Winkelbereich, weil die Abstände von zwei Atomen, die benachbarten Molekülen angehören, von der gleichen Größenordnung sind, wie die Abstände von zwei Atomen innerhalb des Moleküls. Wegen der Vielzahl intermolekularer Abstände ist dann eine Auflösung des Beugungsbildes im allgemeinen nicht mehr exakt durchführbar.

d. h. es ist bei jedem Ablenkungswinkel die Differenz der Intensitätswerte zu bilden. Man macht sich auf Grundlage der *Debye*schen Theorie der Gas- und Flüssigkeitsinterferenzen leicht klar, daß bei dieser Subtraktion tatsächlich nur der intramolekulare Interferenzeffekt der Jodhanteln des disubstituierten Stoffes übrig bleibt und sich alle anderen Effekte wegheben.

Um das einzusehen, teilen wir die in der Lösung vorhandenen Atome in zwei Gruppen:

1. Die Jodatome in den Mono- und Dijodiden sowie die Wasserstoffatome, welche in den Monojodiden und unsubstituierten gelösten Molekülen an den durch Jod zu substituierenden Stellen sitzen. 2. Alle übrigen in der Lösung vorhandenen Atome.

Es läßt sich dann der gesamte Interferenzeffekt in drei Gruppen teilen:

a) Der Effekt der unter 1 genannten Atome untereinander.
b) Der Effekt der unter 2 genannten Atome untereinander.
c) Der Effekt der sich aus allen möglichen Paarungen aller Atome unter 1 mit allen Atomen unter 2 ergibt.

Man sieht nun ohneweiters ein, daß bei der Subtraktion der Aufnahme B von der Aufnahme A der Effekt b ganz wegfällt, denn er bezieht sich auf Atome, die in gleicher Weise in der Lösung A und B vorhanden sind. Es fällt aber auch der Effekt c weg, denn es ist in A und B die gleiche Anzahl von Jodatomen bzw. von Wasserstoffatomen, die an den zu substituierenden Stellen sitzen, vorhanden; es ist nur die Verteilung auf die gelösten Moleküle eine andere: Im Falle A enthält die Hälfte der Moleküle zwei Jodatome, die andere Hälfte an deren Stelle zwei Wasserstoffatome; im Fall B hingegen jedes Molekül ein Jod- und ein Wasserstoffatom. Für die Zahl der Kombinationen mit den übrigen Atomen der Lösung sowie die Größe der Abstände ist die Art der Verteilung aber offenbar ohne Bedeutung, wenn wir von gewissen kleinen, durch die Raumerfüllung der Jodatome bedingten möglichen Unterschieden in den intermolekularen Abständen absehen.

Es bleibt dann noch der Effekt a. Wir können die Diskussion vereinfachen, indem wir nur die Interferenzen der Jodatome untereinander betrachten und das Zusammenwirken der Wasserstoff- und Jodatome als um zwei Größenordnungen schwächer vernachlässigen. In beiden Lösungen sind also gleichviel Jodatome, in der Lösung A sind sie aber zu Paaren in fixem Abstand gekoppelt, in der Lösung B sind sie einzeln. Während an der letzteren Lösung durch das Zusammenwirken der Jodatome also nur intermolekulare Interferenzen zustande kommen, ist bei der Lösung A ein Teil von diesen in intramolekulare Interferenzen übergegangen. Die Subtraktion A minus B führt dann dazu, daß 1. ein Teil der intermolekularen Interferenzen, nämlich die in beiden Lösungen vorhandenen wegfallen; 2. von der Lösung A die intramolekularen Interferenzen der fixen Jodhanteln übrigbleiben; 3. die ihnen entsprechenden intermolekularen Interferenzen der Lösung B zuviel subtrahiert werden. Da aber die intermolekularen Interferenzen bei nicht zu konzentrierter Lösung wegen der großen Variation der Abstände sicher nur sehr verwaschen sein können, bleibt nach Subtraktion also praktisch nur die intramolekulare Interferenz der Jodhanteln übrig. Lediglich bei *sehr* hoher Konzentration ist eine Störung durch intermolekulare Effekte allenfalls in Betracht zu ziehen.

Die Besonderheiten der experimentellen Methodik und Auswertung der Röntgenaufnahmen.

Die Forderung, das Streuvermögen der Präparate quantitativ zu erfassen und einen strengen Vergleich zweier Lösungen durchzuführen, zwang zur Anwendung einer von der üblichen Röntgentechnik abweichenden Methodik, deren wesentliche Punkte die folgenden sind:

1. Vergleichskamera. Um zwei Lösungen gleichen Belichtungsbedingungen auszusetzen, wurde die Vergleichskamera nach *O. Kratky, F. Schoszberger* und *A. Sekora*[6] verwendet, bei welcher die beiden Präparate samt den zugehörigen Röntgenfilmen abwechselnd kurzzeitig in den Röntgenstrahl gelangen. Intensitätsschwankungen der Strahlung werden dadurch vollständig ausgeglichen und die Präparate damit exakt gleichen Röntgenenergien ausgesetzt.

2. Streng monochromatische Strahlung. Um den schwer zu übersehenden Einfluß der Bremsstrahlung auf das Beugungsdiagramm auszuschalten, wurde monochromatisch gearbeitet. Wir bedienten uns dazu des *Roß*schen Filterdifferenzverfahrens[7] in der von dem einen von uns[8] angegebenen Form. Das Wesen des Verfahrens besteht darin, daß man hintereinander zwei Aufnahmen des gleichen Präparates mit verschiedenen Filtern hergestellt, die so ausgewählt sind, daß die Kante des einen Filters knapp rechts, die des anderen Filters knapp links von der K_α-Linie der verwendeten Strahlung liegt. Es läßt sich nun zeigen, daß durch entsprechendes Abpassen der Filterdicken aufeinander die Absorption in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge für beide Filter die gleiche ist, ausgenommen das Gebiet zwischen den beiden Absorptionskanten. Subtrahiert man nun die Diagramme voneinander, so muß sich mithin der Beugungseffekt aller Wellenlängen mit Ausnahme der zwischen den beiden Kanten liegenden wegheben, d. h. es bleibt nur der Effekt der K_α-Linie und ihrer nächsten Umgebung übrig. Bei der verwendeten Molybdänstrahlung ($K_\alpha = 0{,}71$ Å) wurden Zirkonfilter (Kante bei 0,69 Å) und Strontiumfilter (Kante bei 0,77 Å) verwendet.

3. Messung der Absorption. Bei der quantitativen Auswertung einer Röntgenaufnahme ist es erforderlich, die winkelabhängige Absorptionskorrektur an den gemessenen Intensitäten anzubringen. Es müssen ferner eventuelle Unterschiede in der Absorption der beiden zu vergleichenden Präparate sorgfältig ermittelt und berücksichtigt werden. So ergab sich zunächst die Aufgabe, die Absorption zu messen, wozu wir uns des folgenden von dem einen von uns (K) für andere Zwecke entwickelten Verfahren bedienten.

---

[6] *O. Kratky, F. Schoszberger* und *A. Sekora*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **48**, 409 (1942).

[7] *P. A. Roß*, J. opt. Soc. America **16**, 433 (1928).

[8] *O. Kratky*, Naturwiss. **31**, 325 (1943).

Der spaltförmige Primärstahl einer Molybdänröhre durchdringt eine Wachsfolie I von etwa 3 mm Dicke, anschließend das Präparat und weiter fortlaufend wieder eine Wachsfolie II von etwas geringerer Stärke. Die Dimensionen der Kamera und die Dicken der Wachsfolien sind so gewählt, daß man bei einer Wachsaufnahme *ohne* Präparat annähernd gleiche Intensitäten J_{I} und J_{II} der von den beiden Wachsfolien herrührenden Interferenzen erhält. Das genaue, durch photometrische Messung bestimmte Verhältnis sei:

$$V_1 = \frac{J_{\mathrm{II}}}{J_{\mathrm{I}}}.$$

Dann folgt eine etwa gleich lang belichtete Aufnahme mit den beiden Wachsfolien *und* dem Präparat, wobei die Längsrichtung des Spaltes mit der Achse des zylindrischen Präparates zusammenfällt und der Röntgenstrahl das Präparat zentral durchdringt. Den zentralen Durchtritt erreicht man am besten in der Weise, daß man genau über der Mitte des Präparates und mit diesem fix verbunden unter dem Mikroskop einen Platinfaden justiert und nun das Präparat mit Faden im Röntgenstrahl so einstellt, daß der Faden den spaltförmigen Primärstahl gerade abdeckt. Natürlich wird der Platinfaden vor Durchführung der Aufnahme wieder entfernt.

Der Primärstrahl sei nach Durchdringung der Folie I vom Präparat um den Faktor $e^{-\mu d}$ geschwächt worden (μ = Absorptionskoeffizient, d = Dicke des Präparates) und trifft jetzt auf die Wachsfolie II. Ergibt sich bei dieser zweiten Aufnahme für das Intensitätsverhältnis der Wachsinterferenzen der Wert V_2, so gilt offenbar:

$$V_2 = V_1 \cdot e^{-\mu d}.$$

Durch Division von V_2 durch V_1 erhält man also $e^{-\mu d}$ und damit μd. Die Hälfte dieser Größe, $\mu \cdot r$ (r = Radius des Präparates) wird im folgenden zur Charakterisierung des Absorptionsvermögens verwendet.

4. Die Absorptionskorrektur. Bei so stark absorbierenden Präparaten wie den Lösungen von Jodiden ist es wichtig, den Einfluß der Absorption in seiner Abhängigkeit vom Ablenkungswinkel sehr exakt zu erfassen. Aus Gründen einer günstigen Strahlenausbeute, die im einzelnen hier übergangen seien, haben wir, abweichend von der üblichen Anordnung, die Achse des zylindrischen, etwa 2 mm dicken Präparates[9] parallel zur Längsrichtung des etwa 0,15 bis 0,2 mm breiten Blendenspaltes ausgerichtet und die Vermessung der gestreuten Intensität in der Normalebene zur Präparatachse vorgenommen. Für den Einfluß der Absorption in ihrer Abhängigkeit von der Größe $\mu \cdot r$ und dem Ablenkungswinkel 2ϑ

[9] Als Behälter für die Lösungen wurden die dünnwandigen gläsernen Kapillaren (*Mark*kapillaren) der Firma *Hanff & Buest*, Berlin, verwendet.

gibt es bei dieser Versuchsanordnung noch keine Tabellen[10] und sie mußten daher neu berechnet werden. Die erforderlichen geometrischen Betrachtungen seien in diesem Zusammenhang übergangen[11] und nur das Ergebnis in Form der Tabellen 1 und 2 mitgeteilt. Sie liefern die Absorption $e^{-\mu d}$ für die angegebenen 2ϑ und $\mu \cdot r$-Werte, wobei r in Zentimetern gemessen wird. Aus danach gezeichneten Kurvenscharen kann man die Absorption für jeden beliebigen 2ϑ-Wert im Bereich von 0 bis 40° und jeden $\mu \cdot r$-Wert von 0,01 bis 1,0 ablesen.

Tabelle 1.

$\rightarrow 2\vartheta$ / $\downarrow \mu \cdot r$	0°	10°	20°	30°	40°
0,1	0,8187	0,8191	0,8204	0,8224	0,8251
0,2	0,6703	0,6710	0,6731	0,6764	0,6809
0,3	0,5488	0,5496	0,5522	0,5565	0,5620
0,4	0,4493	0,4502	0,4530	0,4577	0,4641
0,5	0,3679	0,3688	0,3717	0,3765	0,3832
0,6	0,3012	0,3021	0,3050	0,3097	0,3166
0,7	0,2466	0,2475	0,2502	0,2548	0,2616
0,8	0,2019	0,2027	0,2053	0,2097	0,2162
0,9	0,1653	0,1660	0,1684	0,1726	0,1788
1,0	0,1353	0,1360	0,1382	0,1420	0,1478

5. Maßnahmen, welche die Vermeßbarkeit der Röntgendiagramme bei genügend kleinen Winkeln sichern. Da die zu vermessenden Abstände verhältnismäßig groß sind, ist der Intensitätsverlauf für Ablenkungswinkel bis zu 2° herunter von Interesse. Um die quantitative Vermeßbarkeit in diesem Bereich zu sichern, sind Maßnahmen ähnlicher Art erforderlich, wie sie bei der Herstellung von Kleinwinkelaufnahmen angewendet werden.[12] Vor allem ist der spaltförmige Röntgenstrahl durch einen Primärstrahlfänger („Nullstrahlblende") abzufangen, der nur wenig größer als der Primärstrahl selbst ist. Dazu war es notwendig, den Fänger auf einen Gonimeterkopf zu setzen und unter Zuhilfenahme

Tabelle 2.

$\rightarrow 2\vartheta$ / $\downarrow \mu \cdot r$	0°
0,01	0,9802
0,02	0,9608
0,03	0,9418
0,04	0,9231
0,05	0,9048
0,06	0,8869
0,07	0,8694
0,08	0,8521
0,09	0,8353
0,10	0,8187

[10] Durchgerechnet ist nur der Fall, daß sich die Richtung des Blendenspaltes und der Präparatachse senkrecht kreuzen (vgl. Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Verlag Bornträger, Berlin 1935, Bd. II, S. 581). Doch war diese Versuchsanordnung für uns unbrauchbar.

[11] Eine ausführliche Mitteilung an anderer Stelle ist vorgesehen.

[12] *O. Kratky, A. Sekora* und *R. Treer*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **48**, 587 (1942); *O. Kratky* und *A. Sekora*, J. makrom. Chem. 3. Reihe, **1**, 113 (1943).

von Probeaufnahmen kurzer Expositionsdauer sorgfältig einzustellen. Noch schwieriger ist es, die Sekundärstrahlung abzufangen, die von der spaltförmigen Blende ausgeht. Dies geschieht durch ein zweites zwischen Blende und Primärstrahlfänger aufgestelltes Schneidenpaar, das unter dem Mikroskop in solcher Weise justiert wird, daß es in den Primärstrahl nicht hereinragt, aber an diesen ganz knapp herangeführt ist.

6. Photographische und photometrische Maßnahmen. Die Filme für zu vergleichende Aufnahmen wurden grundsätzlich vom gleichen Blatt genommen und die Entwicklung, Fixierung und Wässerung gleichzeitig durchgeführt. Um ferner einen annähernden Vergleich von zu verschiedenen Zeiten hergestellten Aufnahmen zu ermöglichen, wurde im Verlaufe der ganzen Untersuchung stets unter möglichst gleichen Bedingungen (Temperatur, Konzentration des Entwicklers, Entwicklungsdauer usw.) gearbeitet.

Die Photometrierung erfolgte im großen *Zeiß*schen Registrierphotometer. Zur Umzeichnung der Photometerkurve auf die Intensitätskurve braucht man 1. den Zusammenhang zwischen Photometerausschlag und Schwärzung und 2. den Zusammenhang zwischen Schwärzung und Röntgenenergie. Der erste Zusammenhang ergibt sich sofort durch Photometrierung eines Graukeils, der zweite kann nach Messungen von *Glocker*[13] u. a. bis zur Schwärzung $S = 1$ in ausreichender Näherung als linear angesehen werden, wobei allerdings die Schleierschwärzung einer völlig unbelichteten Stelle von der gemessenen Schwärzung vorerst subtrahiert werden muß. Man hat also dafür zu sorgen, daß auf jedem Film eine unbelichtete Stelle durch Auflegen eines Bleiblättchens erzeugt und mitphotometriert wird.

7. Arbeitsvorschrift. Fassen wir das über die experimentelle Methodik gesagte kurz zusammen, so ergibt sich die folgende Vorschrift für die Durchführung der Messungen.

Von beiden Substanzen werden Lösungen möglichst gleicher Jodkonzentration hergestellt und diese in *Mark*kapillaren möglichst gleichen Durchmessers eingefüllt. Nun wird bei beiden Präparaten die Absorption, d. h. die Größe $\mu \cdot d$, in der Absorptionskamera gemessen. Dann werden beide Präparate in der Vergleichskamera sorgfältig justiert und — unter Verwendung von Filmen, die vom gleichen Blatt stammen — hintereinander zwei Aufnahmepaare hergestellt, das eine mit dem Zirkon- und das andere mit dem Strontiumfilter. Weitgehend vergleichbare Bedingungen bei diesen beiden Aufnahmepaaren wurde durch die Verwendung einer Konstanthaltungsanlage für die Primärspannung und Einhaltung genau gleicher Belichtungszeiten gewährleistet. Noch richtiger wäre es, alle

[13] *R. Glocker*, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Berlin, Springer-Verlag 1936.

vier Aufnahmen in einer dafür konstruierten Vergleichskamera gleichzeitig herzustellen. Ein entsprechender Apparat stand uns aber nicht zur Verfügung. Entwickeln, Fixieren und Wässern erfolgt für die vier Aufnahmen gleichzeitig. Bei der Umzeichnung auf Intensität ist die unter einer mit Blei bedeckten Stelle vorhandene Schleierschwärzung des Films zu berücksichtigen. Die erhaltenen Intensitätskurven werden dann auf Absorption korrigiert, d. h. punktweise durch den Absorptionsfaktor (vgl. Tab. 1 bzw. die danach zu zeichnenden Kurvenscharen) dividiert, dann durch Subtraktion der beiden Filteraufnahmen die monochromatische Kurve des Dijodids und des Monojodids gezeichnet und diese beiden Kurven noch einmal voneinander subtrahiert. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß die beiden Präparate gleiches $\mu \cdot d$ aufweisen ($\mu_A \cdot d_A = \mu_B \cdot d_B$). Bestehen nur kleine Unterschiede, so ist eine ausreichend genaue Korrektur in der Weise möglich, daß auf gleiche $\mu \cdot d$-Werte bezogen wird, d. h. es sind z. B. die Intensitäten der Aufnahme B mit $\frac{\mu_A \cdot d_A}{\mu_B \cdot d_B}$ zu multiplizieren. Sofern größere Unterschiede auf Differenzen im μ-Wert zurückzuführen sind, also erhebliche Konzentrationsunterschiede vorliegen, ist eine einwandfreie Korrektur kaum mehr möglich. Es gelang aber stets, die Unterschiede sehr klein zu halten, so daß diese Schwierigkeit vermieden werden konnte.

Die sich schließlich ergebende Differenz der beiden monochromatischen Diagramme ist nach den eingangs gegebenen Erklärungen der *Beugungseffekt der Jodhanteln des Dijodides.*

Die weitere Auswertung. Die *Debye*sche Theorie[14] liefert für ein aus zwei gleichen Atomen bestehendes hantelförmiges Teilchen die gestreute Intensität:

$$J \sim f^2 \left(1 + \frac{\sin x}{x}\right); \quad x = \frac{4 \pi a \sin \vartheta}{\lambda}. \tag{1}$$

Darin bedeutet 2ϑ den Ablenkungswinkel, f den Atomformfaktor der Atome, a den Zentralabstand der Atome, also die Hantellänge und λ die Wellenlänge des verwendeten Röntgenlichtes. In der obigen Formel ist der Polarisationsfaktor $\frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2}$ und der Anteil der inkohärenten Streuung[15] weggelassen. Für Werte von a zwischen 5 und 15 Å, wie sie bei den untersuchten organischen Substanzen in Betracht kommen, treten die für die Auswertung allein in Betracht kommenden Maxima und Minima bei kleinen Winkeln auf. Man überzeugt sich nun durch eine numerische Nachrechnung leicht davon, daß für diese Winkel der Polarisationsfaktor genügend nahe an 1, der Summand für die inkohärente

[14] *P. Debye* l. c.; *A. G. Trieschmann* l. c.

[15] *W. Heisenberg*, Physik. Z. **32**, 737 (1931); *L. Bewilogua*, Physik. Z. **32**, 740 (1931); **38**, 688 (1932).

Streuung genügend nahe an Null liegt, so daß beide Größen unberücksichtigt bleiben dürfen. Wir können in diesem Zusammenhang auf die Wiedergabe der im einzelnen durchgeführten Berechnung beider Größen verzichten, da eine Überprüfung für die Berechtigung der gemachten Vereinfachung jederzeit leicht möglich ist.

Bei der weiteren Auswertung bewährt es sich sehr gut so vorzugehen, daß für eine Reihe von a-Werten die Intensitätskurven gemäß (1) gezeichnet und nun durch Vergleich dieser Kurvenscharen mit der experimentellen, auf Absorption korrigierten Kurve der der letzteren entsprechende a-Wert ermittelt wird.

Experimentelle Ergebnisse.

Entwicklung und Prüfung der Methode durch Nachmessung bekannter Abstände.

Jodlösung in Benzol. Als erstes Präparat wurde eine 9%ige Jodlösung in Benzol untersucht und mit reinem Benzol verglichen. Es ergab sich, daß die erforderlichen Belichtungszeiten zwischen 7 und 14 Stunden

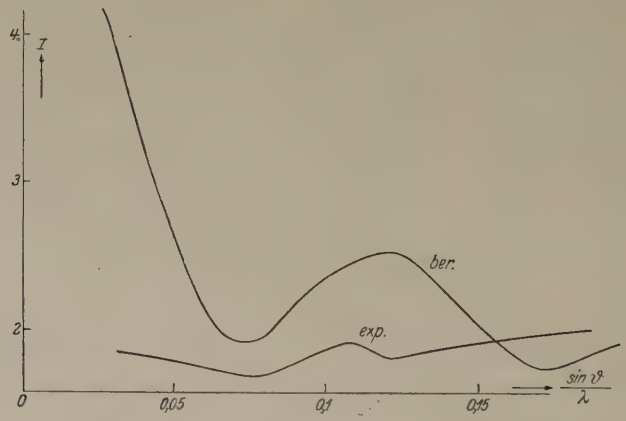


Abb. 1. Differenzkurve von 9%iger Jodlösung in Benzol und reinem Benzol („exp."), verglichen mit der theoretischen Kurve für 4,6 Å Hantellänge („ber.").

betrugen, also tragbar waren. Die Intensitätskurve der Jodlösung zeigt zunächst einen Abfall vom Durchstoßpunkt des Primärstrahles an, durchläuft ein Minimum und steigt wieder zu einem Maximum an. Diese Merkmale haben wir später bei allen Lösungen mit „Jodhanteln" wiedergefunden, die durch ihr starkes Streuvermögen die sonst in der Lösung vorhandenen Atome weit übertreffen. In der Tat läßt die Streufunktion einer solchen Hantel nach der *Debye*schen Theorie durch die

in ihr enthaltene $\frac{\sin x}{x}$-Funktion ein solches Verhalten erwarten. Eine quantitative Auswertung konnte im Falle der Jodlösung nicht erfolgen, weil dazu mit der Lösung einzelner Jodatome in Benzol verglichen

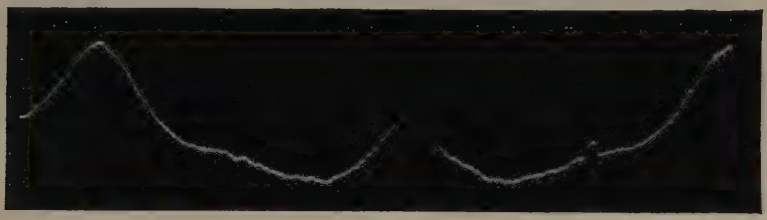


Abb. 2. Photometerkurve für p-Dijodbenzol gelöst in Benzol; Zr-Filter.

werden müßte. Subtrahiert man versuchsweise statt dessen die Kurve des reinen Benzols, so erhält man die flach verlaufende Kurve in Abb. 1, die qualitativ den erwarteten welligen Verlauf zeigt. Sie entspricht nach der Lage der Maxima und Minima etwa der ebenfalls eingezeichneten

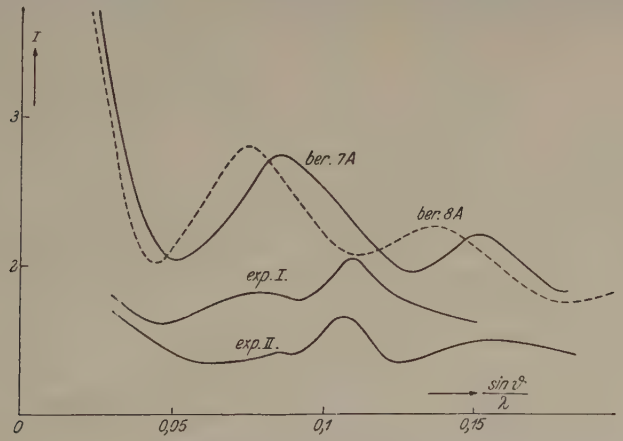


Abb. 3. Differenzkurven von p-Dijodbenzol und Monojodbenzol gelöst in Benzol („exp. I" und „exp. II"), verglichen mit der theoretischen Kurve für Jodhantel von 7 und 8 Å. Man sieht, wie störend das durch die Subtraktion nicht quantitativ beseitigte, vom Lösungsmittel herrührende Maximum bei $\frac{\sin \vartheta}{\lambda} = 0{,}1077$ wirkt.

berechneten Kurve für eine Hantellänge von 4,6 Å, die nach sonstigen Erfahrungen um gut 50% zu groß erscheint. Nach dem oben Gesagten sind grobe Fälschungen in quantitativer Hinsicht durchaus denkbar. Zunächst war uns nur die Feststellung wichtig, daß überhaupt merkliche Differenzen zwischen der Lösung und dem reinen Lösungsmittel auftreten und die Differenzkurve den erwarteten welligen Verlauf zeigt.

p-Dijodbenzol in Benzol. Es wurde eine 5%ige Lösung untersucht. Die Photometerkurven (Abb. 2) zeigen wieder den abfallenden Ast vom Durchstoßpunkt an zu einem Minimum. Nimmt man nun, nach der Umzeichnung auf Intensität, die Subtraktion der entsprechenden Kurve des Monojodbenzols vor, so erhält man Kurven, wie sie die Abb. 3 zeigt. Tabelle 3 gibt für drei unabhängig voneinander durchgeführte Versuche die aus der Lage des ersten Minimums und des ersten Maximums durchgeführte Berechnung der Hantellänge gemäß der Formel (1) wieder. Wir sehen, die Werte schwanken zwischen 6,8 und 7,6 Å. Anderseits errechnet sich mit den bekannten Atomradien ein Wert für den Abstand der Jodatommittelpunkte von etwa 7,2 Å, der also in unserem experimentellen Intervall liegt. Zur besseren Veranschaulichung sind in Abb. 3 die theoretischen Streukurven für Hantellängen von 7 Å und 8 Å eingezeichnet. Zu den beträchtlichen Mängeln, die durch den Vergleich der experimentellen und theoretischen Streukurven in Abb. 3 offenbar werden, ist folgendes zu sagen: es erweist sich als außerordentlich schwierig experimentell in der Ordinate, die also proportional der Intensität ist, genau zu arbeiten. Unkontrollierbare Schwankungen in der Schichtdicke der photographischen Emulsion, kleine Fehler in der Absorptionsmessung, Schwankungen der Strahlungsintensität bei hintereinander hergestellten Aufnahmepaaren usw. werden sich erheblich auf den absoluten Betrag in der Höhe der Maxima und Minima auswirken. Derartige Fehler können auch dazu führen, daß eine unvollständige Subtraktion der Benzolinterferenz stattfindet, wodurch Maxima vorgetäuscht werden, die in der Streukurve der Jodhantel nicht vorhanden sind. Umgekehrt können auch durch Subtraktion eines zu intensiven Monojodbildes unreelle Minima entstehen.

Tabelle 3. Hantellänge a bei p-Dijodbenzol und Benzol.

	ϑ_{min}	ϑ_{max}	a in Å
Versuch 1	1° 55′	—	7,6
Versuch 2	2° 10′		7,0
		3° 17′	7,5
Versuch 3	2° 30′		6,8
		3° 19′	7,2
	4° 54′		7,0
		6°	7,3

Nun wird bereits das erste Jodmaximum im p-Dijodbenzol durch eine Lösungsmittelinterferenz überlagert, ebenso das zweite Minimum. Die breite Hauptinterferenz des Benzols stört sogar noch das zweite Maximum, so daß bei diesem Beispiel die Gefahr einer Fälschung besonders groß ist. Tatsächlich sieht man auch, daß es uns nicht gelungen ist, die Benzolinterferenz sauber zu entfernen. Das größte Maximum in dem Differenzkurven rührt zweifellos von Benzol her.

p-Dijodbenzol in Alkohol. Um eine bessere Auswertung zu ermöglichen,

nahmen wir als Lösungsmittel den Äthylalkohol, bei dem vorauszusehen war, daß hier die Lösungsmittelinterferenzen weniger stören würden. Die Auswertung der Photometerkurven (Abb. 4 a und b) ergab nach

a

b

Abb. 4. Photometerkurven für p-Dijodbenzol (b) und Monojodbenzol (a), gelöst in Äthylalkohol; Zr-Filter.

Abb. 5 die in Tabelle 4 angeführten Werte. Es tritt hier also nach Durchführung der Subtraktion kein falsches Maximum mehr auf; rein visuell ist das Auswertungsergebnis befriedigender, aber die Ungenauigkeit ist immer noch erheblich. Es war nicht zu erhoffen, daß durch die Wahl weiterer Lösungsmittel noch erhebliche Verbesserungen erzielt werden könnten, denn die Hauptinterferenz der meisten organischen Lösungsmittel liegt ziemlich in der gleichen Gegend, so daß störende Überlagerungen mit den wichtigsten Maxima und Minima der Hantelinterferenzen nicht zu vermeiden sind. Trotzdem waren diese Versuche für die Entwicklung der Methode an

Tabelle 4. Hantellänge a bei p-Dijodbenzol in Alkohol.

ϑ_{min}	ϑ_{max}	a in Å
1° 55′		7,6
	3° 28′	7,0

Tabelle 5. Hantellänge a bei p,p′-Dijoddiphenyl in Benzol.

ϑ_{min}	ϑ_{max}	a in Å
1° 15′		11,5
	2° 14′	11,0
3° 20′		11,0
	3° 48′	11,75
4° 36′		11,75
	5° 12′	12,0
6° 24′		11,75
	7° 48′	11,0

sich sehr lehrreich, da sie uns alle Schwierigkeiten und Gefahren erkennen ließen. Uns standen auch zu Anfang unserer Arbeit nur diese Substanzen zur Verfügung.

p,p'-Dijoddiphenyl in Benzol. Bei dieser Substanz errechnet sich nach den bekannten Atomradien ein Abstand der Jodzentren von etwa 11,4 Å; damit ist eine wesentliche Verringerung der durch die Überlagerung mit den Lösungsmittelinterferenzen bedingten Fehlerquellen zu erwarten

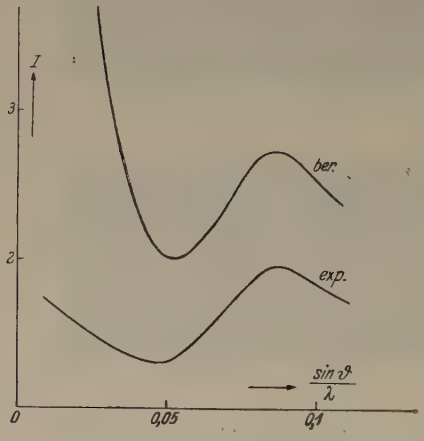


Abb. 5. Differenzkurve von p-Dijodbenzol und Monojodbenzol, gelöst in Äthylalkohol („exp."), verglichen mit der theoretischen Kurve für 7 Å Hantellänge.

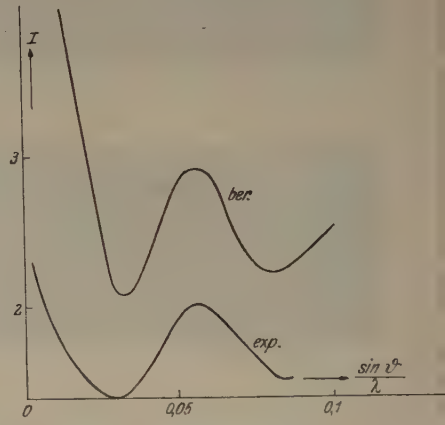


Abb. 6. Differenzkurve von p,p'-Dijoddiphenyl und Monojoddiphenyl in Benzol („exp."), verglichen mit der theoretischen Kurve für 11 Å Hantellänge. Die Aufnahmen wurden in der Vergleichskamera hergestellt.

und konnte wieder Benzol als Lösungsmittel verwendet werden. Die Differenzkurve der Di- und Monojodverbindung ist in Abb. 6 der theoretischen Kurve für eine Hantellänge von 11 Å gegenübergestellt. Die Auswertung nach der Lage der Maxima und Minima ergab die im oberen Teil der Tabelle 5 angeführten Werte für den Jodabstand. Die Differenzkurve zeigte ein sehr befriedigendes Aussehen und auch die Ergebnisse liegen mithin sehr nahe dem zu erwartenden Wert von 11,4 Å.

Es war wünschenswert, weitere Extrempunkte zu finden, um über eine größere Anzahl von Abstandswerten mitteln zu können. Aus diesem Grunde wurden die Aufnahmen in der *Debye*-Kamera wiederholt (Abb. 7). Die Auswertung führte zu dem aus dem unteren Teil der Tabelle 5 ersichtlichen Ergebnis. Aus allen Werten der Tabelle 5 ergibt sich durch Mitteilung ein Abstand von 11,47 + 0,35 Å. Die Übereinstimmung mit dem gerechneten Wert von 11,4 Å ist also ausgezeichnet.

p-Dijodbenzollösungen verschiedener Konzentration (Studium des Intermolekulareffektes). Die intramolekularen Abstände wurden bei den be-

sprochenen Auswertungen durch die Vermessung der zu dem Maxima und Minima gehörigen Abszissen festgelegt. Darüber hinaus wird man die Ordinatenwerte selbst besonders in jenen Fällen brauchen, wo nebeneinander verschiedene intermolekulare Abstände vorliegen und auf Grund der Ordinatenhöhen die Häufigkeitsverteilung der einzelnen Abstände festzustellen ist. Die erforderliche große Genauigkeit ist aber nur bei Vorliegen großer Unterschiede der Mono- und Dijodidkurve möglich. Durch Verlängerung der Belichtungszeit kann man nun die relativen Unterschiede nicht vergrößern; das gelingt nur durch Hinauf-

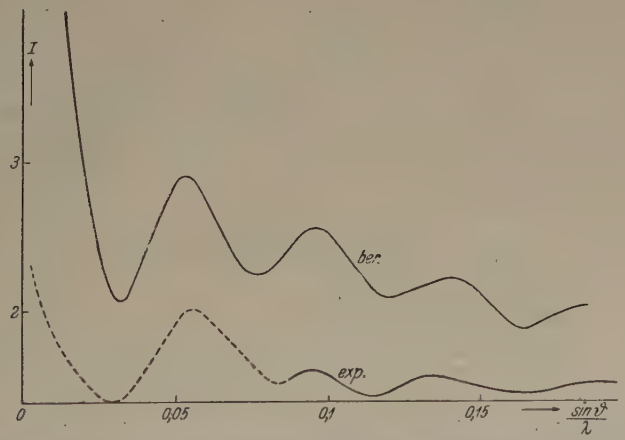


Abb. 7. Differenzkurve von p,p'-Dijoddiphenyl und Monojoddiphenyl in Benzol („exp."), verglichen mit der theoretischen Kurve für 11,5 Å Hantellänge. Die Aufnahmen wurden hergestellt in der *Debye*-Kamera. Die experimentelle Kurve wurde durch die mit Hilfe der Vergleichskamera gefundenen (vgl. Abb. 6) ergänzt (gestrichelter Teil der Kurve).

setzen des Jodgehaltes der Lösung, also durch Anwendung recht hoher Konzentrationen. Damit tritt aber eine neue Komplikation auf. Es muß nämlich untersucht werden, ob es berechtigt ist, auf den aus dem Gesamtstreubild isolierten Interferenzeffekt der Jodhanteln die aus der Theorie der Gasstreuung stammende Formel (1) von *Debye* anzuwenden, bei der nur der intramolekulare Effekt erfaßt und vorausgesetzt wird, daß eine intermolekulare Störung wegen der mittleren großen Abstände der Moleküle nicht ins Gewicht fällt. Sobald aber zufolge der hohen Konzentration die intermolekularen Abstände der gelösten Moleküle in die Größenordnung der intramolekularen Jodabstände herabrücken, ist die Frage der Existenz eines Intermolekulareffektes zu untersuchen.

Wir sind dabei experimentell vorgegangen, indem wir eine etwa 5%ige und eine 25%ige p-Dijodbenzollösung verglichen haben. Wenn ein Intermolekulareffekt auftritt, dann muß er in der 25%igen Lösung in verstärktem Maße vorhanden sein. Falls sich jedoch die beiden Er-

gebnisse nach Subtraktion der entsprechenden Monojodkurven nicht merklich voneinander unterscheiden, kann ein Intermolekulareffekt als innerhalb der Fehlergrenzen der Messung liegend außer acht gelassen werden.

Die Belichtungszeit der 25%igen Lösung, aufgenommen mit 0,1 mm Spalt, betrug 15 Stunden. Das Präparat mußte bei 60° hergestellt und aufgenommen werden, da bei Zimmertemperatur die Löslichkeit viel zu gering ist. Es gelangte eine Kamera mit Heizaufsatz zur Verwendung. Die Aufnahmen dieser Lösungen zeigen ein gut erkennbares Minimum bei $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}05$, ein Maximum bei $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}087$, ein zweites Minimum bei $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}11$ und zweites Maximum bei $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}13$. Während die beiden ersten Werte genaue Übereinstimmung mit der 7 Å-Kurve zeigen, liegen der 3. und 4. Wert in der 8-Å-Kurve. Das läßt sich, da sich aus den bekannten Atomradien ein Wert von 7,2 Å errechnet, als tragbar bezeichnen.

Bei schärferer Betrachtung ist auch noch das dritte Minimum und dritte Maximum erkennbar $\left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}17 \text{ bzw. } 0{,}198\right)$, die ebenfalls genau der 8-Å-Kurve entsprechen.

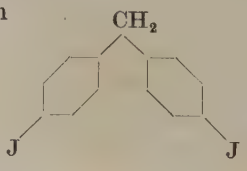
Ein außerhalb der Fehlergrenzen liegender Unterschied gegenüber der 5%igen Lösung (siehe oben) läßt sich in dem zu den Maxima und Minima gehörigen Abszissenwerten experimentell nicht feststellen. Die aufgefundenen Interferenzen sind also eindeutig dem intramolekularen Jodabstand zuzuordnen.

Um auch das Gebiet großer Ablenkungswinkel zu erfassen, wurden *Debye*-Aufnahmen von der 25%igen Lösung hergestellt. Verwendet wurde eine 0,6 mm Lochblende, die Belichtungszeit betrug 2 Stunden. Die Subtraktion der Di- und Monodidkurve ergab lediglich ein Maximum bei $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}155$, welches eindeutig der 7-Å-Kurve zuzuordnen ist. Ein Intermolekulareffekt konnte also auch in diesem Gebiet nicht festgestellt werden.

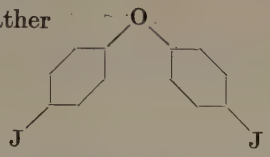
Vorläufiges über die Untersuchung bisher nicht genau bekannter Atomabstände.

Zur Untersuchung standen zunächst die beiden Stoffe:

p,p'-Dijoddiphenylmethan

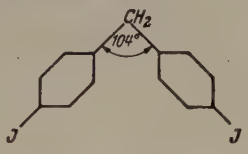


und p,p'-Dijoddiphenyläther



zur Verfügung. Den Valenzwinkel am Zentralatom kann man bei diesen Substanzen aus den Ringschlußversuchen von A. *Lüttringhaus*[16] errechnen. Da man aber nicht mit Sicherheit sagen kann, ob der Ringschluß spannungsfrei erfolgt bzw. ob dabei nicht eine gewisse Deformation des mittleren Valenzwinkels stattfindet, schien die Messung mittels einer Methode wünschenswert, bei welcher das interessierende Molekül nicht verändert wird. Die Aufnahmen zeigen sehr deutlich das Vorliegen von Jodinterferenzen. Leider standen uns die Monojodide nicht zur Verfügung. Eine genaue Untersuchung ist daher nicht möglich, da die zahlreichen C-J-Interferenzen erheblich stören.

p,p'-Dijoddiphenylmethan. Eine grobe Auswertung ergabe ein Minimum bei $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}034$; das entspräche einem Jodabstand von 10,5 Å und einem Molekül von der folgenden Form.



Der Winkel am aliphatischen Kohlenstoffatom ergibt sich daraus zu etwa 104°, während *Lüttringhaus* 110° fand.

p,p'-Dijoddiphenyläther. Beim Versuch, die Streukurve auszuwerten wurde als Ersatz für den Monojoddiphenyläther die Streukurve des 4-Joddiphenyls subtrahiert, die zum Teil die gleichen und zum Teil jedenfalls ähnliche C-J-Abstände besitzt. Es ergaben sich nach dieser Subtraktion zwei klar erkennbare Minima und ein schlecht ausgeprägtes Maximum. Die Minima liegen bei $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}039$ und 0,083. Beide Werte entsprechen Abständen zwischen 9 und 10 Å. Daraus gelangt man zu einem Molekül, bei dem der Winkel am Sauerstoffatom in der Gegend von 110° liegt, während *Lüttringhaus* 129° findet.

Ausblick.

Unsere Untersuchungen haben, vom stereochemischen Gesichtspunkt gesehen, bisher keine neuen Erkenntnisse gebracht; die Resultate berechtigen aber zur Auffassung, daß bei einer Wiederholung der Versuche unter günstigeren Voraussetzungen — vor allem bei Vorliegen zusammen-

[16] *A. Lüttringhaus* und *K. Buchholz*, l. c.

gehöriger Di- und Monojodide — sehr wertvolle Resultate erzielt werden können. Da es von vornherein gar nicht selbstverständlich war, daß auf diesem Weg Messungen praktisch durchgeführt werden können, da die Methode in experimenteller Hinsicht neuartig ist und sie auch einen gedanklichen Ausbau der *Debye*schen Theorie darstellt, schien eine Publikation auch in diesem Stadium wünschenswert.

Bei der Weiterführung wird vor allem eine weitere Erhöhung der Versuchsgenauigkeit dadurch anzustreben sein, daß man die Messung der gestreuten Röntgenenergie nicht mehr mit der photographischen Platte, sondern mit genaueren Hilfsmitteln, wie der Ionisationskamera oder dem Spitzenzähler, vornimmt.

Neben der Valenzwinkelbestimmung hat die Methode u. a. auch in der Untersuchung der freien Drehbarkeit aliphatischer Ketten ein wichtiges Anwendungsgebiet. Es wurde auch bereits die vergleichende Untersuchung des Dijoddekans und Monojoddekans begonnen, mit dem Ziel, den Verknäuelungsgrad des Moleküls festzustellen. Rein qualitativ ergab sich das an den anderen Substanzen gewohnte Verhalten, doch konnte die Untersuchung bis zu dem Zeitpunkt, zu welchem äußere Gründe einen Abbruch erforderlich machten, nicht mehr zu Ende geführt werden.

Zusammenfassung.

Das Ziel der Arbeit war die Entwicklung einer Methode zur Bestimmung intramolekularer Abstände an gelösten organischen Substanzen mit Hilfe der Beugung von Röntgenstrahlen. Diese Abstände wurden durch die den Röntgenstrahl stark streuenden Jodatome markiert, deren Entfernung nun zu messen ist. Während an *gasförmigen* Molekülen die *Debye*sche Theorie der Streuung von Röntgenstrahlen an amorphen Körpern eine übersichtliche Behandlung der Interferenzeffekte ermöglicht, tritt bei unserem Problem die Schwierigkeit einer erheblichen Störung durch das *Lösungsmittel* auf. Sie kann dadurch überwunden werden, daß man vom Streubild der Lösung der Dijodverbindung das Streubild der Lösung der entsprechenden Monojodverbindung subtrahiert, wobei die Anzahl der Jodatome pro Volumseinheit bei beiden Präparaten die gleiche sein muß. Es läßt sich nämlich zeigen, daß dann alle Interferenzeffekte mit Ausnahme des von den „Jodhanteln" herrührenden wegfallen. Auf den Differenzeffekt hat man dann lediglich die bekannte *Debye*sche Formel für die aus zwei gleichen Streuzentren bestehenden Teilchen anzuwenden:

$$J \sim f^2\left(1 + \frac{\sin x}{x}\right); \quad x = \frac{4\pi a \sin\vartheta}{\lambda}, \qquad (1)$$

d. h. durch den Vergleich mit dem Experiment die Hantellänge a zu bestimmen.

Tatsächlich stellen sich einem solchen Vorgehen große experimentelle

Schwierigkeiten entgegen. Es gelingt aber durch Anwendung einer besonderen Technik, vor allem der Beachtung folgender Punkte, zum Ziele zu gelangen:

1. Exakt gleiche Belichtungsbedingungen der beiden Präparate durch Verwendung der „Vergleichskamera".

2. Anwendung streng monochromatischer Strahlung, erzielbar durch Anwendung des „Filterdifferenzverfahrens".

3. Sorgfältige punktweise Korrektur der Interferenzintensitäten auf Absorption. Dazu mußten einerseits Absorptionstabellen für die angewendete Versuchsanordnung (Spaltblende parallel zur Achse des zylindrischen Präparates) neu berechnet werden, anderseits war die exakte Messung der Absorption der Präparate mit Hilfe einer erstmalig angewendeten „Absorptionskamera" erforderlich.

4. Es mußten Maßnahmen getroffen werden, welche die Vermessung des Röntgenbildes bei kleinen Winkeln frei von Störungen sichern. Die Maßnahmen waren von der gleichen Art, wie sie bei der „Kleinwinkelmethode" angewendet werden.

5. Natürlich mußten die von den Röntgenaufnahmen hergestellten Photometerkurven punktweise auf Intensität umgezeichnet werden.

Es konnten auf diesem Wege die bekannten Abstände der Jodatome im p-Dijodbenzol und p,p'-Dijoddiphenyl wiedergefunden werden, womit die Methode an sich als genügend geprüft angesehen werden kann. Vorher schon war an einer Lösung von Jod in Benzol qualitativ erkannt worden, daß überhaupt Effekte der erwarteten Art auftreten.

Das Verfahren sollte weiterhin zur Bestimmung der noch nicht genau bekannten Jodabstände in p,p'-Dijodiphenylmethan und p,p'-Dijodiphenyläther verwendet werden mit dem Ziel, daraus den Valenzwinkel am zentralen C- bzw. O-Atom zu berechnen.

Leider standen bei diesen Substanzen nicht die entsprechenden Monojodide zur Verfügung, so daß die erzielten Werte noch ungenau sind. Immerhin unterliegt es keinem Zweifel, daß auf diesem Wege eine recht genaue Bestimmung von intramolekularen Abständen an gelösten Molekülen möglich ist. Es wird besonders auf die — aus äußeren Gründen nicht mehr zu Ende geführte — Vermessung des Abstandes endständiger Jodatome in aliphatischen Ketten hingewiesen, die wichtige Beiträge zur Frage der freien Drehbarkeit erhoffen läßt.

Die Vorzüge des Verfahrens gegenüber der Untersuchung im dampfförmigen Zustand werden besprochen.

Herrn Professor *Thiessen* danken wir für wertvolle Diskussionen, die er namentlich mit dem einen von uns (*W.*) über den Gegenstand der Arbeit geführt hat, Herrn Professor *Lüttringhaus* für die Herstellung der untersuchten Jodide, deren Überlassung die Durchführung der Arbeit überhaupt ermöglicht hat.

Über Quellungsgleichgewichte von Polystyrol in binären Flüssigkeitsgemischen.

Von

J. W. Breitenbach und **H. P. Frank.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 4. Febr. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Febr. 1946.)

Im Rahmen von Untersuchungen über Lösungen von hochpolymeren Stoffen in Lösungsmittel-Fällungsmittel-Gemischen wurde die Quellung

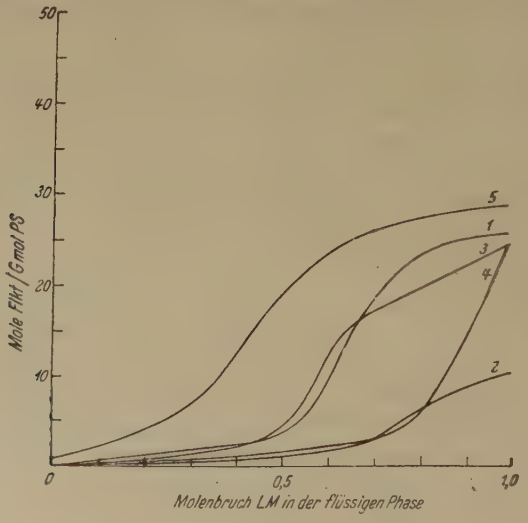


Abb. 1.

von Polystyrolen und von Mischpolymerisaten aus Styrol und p-Divinylbenzol, die sehr wenig Divinylbenzol (0,9 bis 1,5‰) enthielten, und die wir kurz als „vernetzte Polystyrole" bezeichnen, in solchen flüssigen Gemischen untersucht.

Normale, also „unvernetzte" Polystyrole geben nur in Flüssigkeitsgemischen mit einem bestimmten, von der Art des Gemisches abhängigen Mindestgehalt an Fällungsmittel zweiphasige Quellungssysteme, bei denen das Polymere zur Gänze in der Gelphase bleibt; dagegen kann bei vernetzten Polystyrolen, die einen genügenden Gehalt an p-Divinylbenzol besitzen, die Quellung über den ganzen Mischungsbereich verfolgt werden. Die einzelnen Stücke von vernetzten Polystyrolen behalten

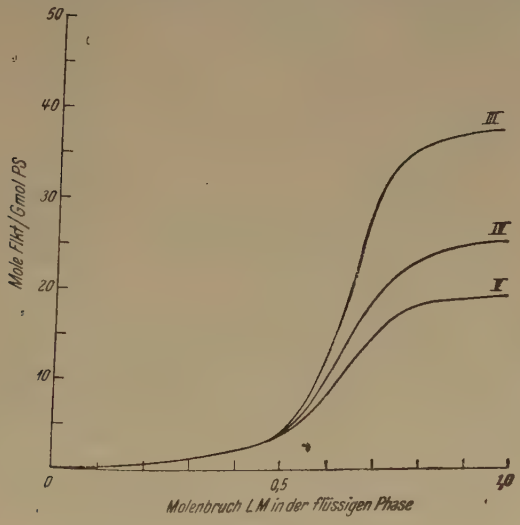


Abb. 2.

bei der Quellung ihre Gestalt bei, während die Gele der reinen Polystyrole keine definierte Gestalt besitzen.

Wir haben für beiderlei Arten von Polystyrolen in verschiedenen Flüssigkeitsgemischen die im Gleichgewicht vom Polymeren aufgenommene Flüssigkeitsmenge und ihre Zusammensetzung bestimmt. Verwendet wurden: Zwei unvernetzte Polystyrolfraktionen aus einem durch thermische Polymerisation bei 100° erhaltenen Polymerisat:

Polystyrol I, Grundviskosität in Toluollösung $[\eta] = 0{,}090$,

Polystyrol II, Grundviskosität in Toluollösung $[\eta] = 0{,}244$, und drei vernetzte Polystyrole steigenden Vernetzungsgrades, durch Polymerisation bei 65° mit 0,5% Benzoylperoxyd erhalten:

Polystyrol III, mit $0{,}9^0/_{00}$ p-Divinylbenzol,

Polystyrol IV, mit $1{,}2^0/_{00}$ p-Divinylbenzol,

Polystyrol V, mit $1{,}5^0/_{00}$ p-Divinylbenzol.

Diese wurden vor den Quellungsversuchen durch Extraktion mit Benzol vollständig von löslichen Anteilen befreit. Sämtliche Messungen wurden bei 20° durchgeführt.

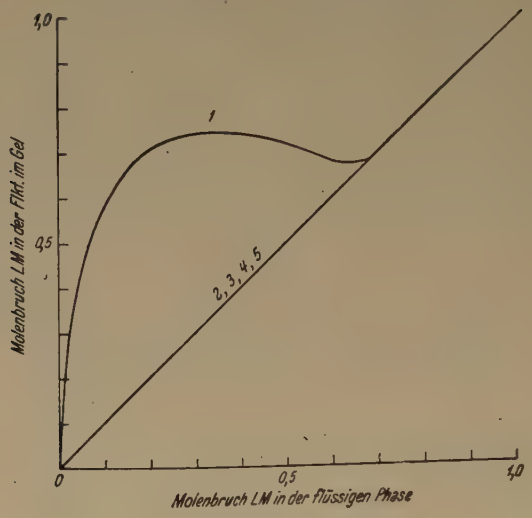


Abb. 3.

Die Abb. 1 bis 5 enthalten die Resultate.

Abb. 1 zeigt das Verhalten des vernetzten Polystyrols IV in den folgenden Gemischen (an erster Stelle ist immer das Lösungsmittel an-

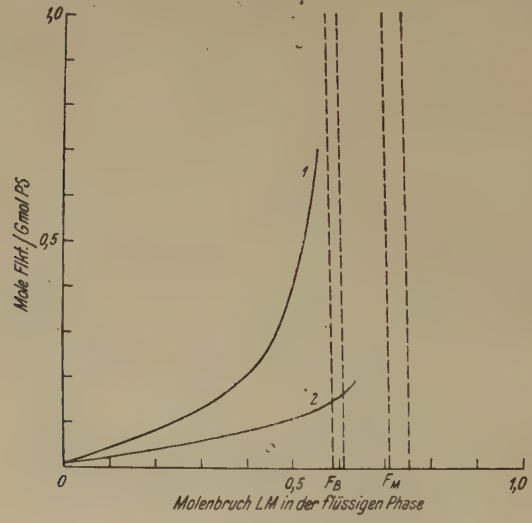


Abb. 4.

gegeben): 1. Benzol-Methanol, 2. Methyläthylketon-Methanol, 3. Dioxan-Methanol, 4. Dioxan-Wasser, 5. Chloroform-Aceton. Das Gemisch Toluol-Methanol, das ebenfalls gemessen wurde, stimmt in seinem Verhalten weitgehend mit Benzol-Methanol überein. Es sind die von einem

Grundmol Polystyrol (104,1 g) im Gleichgewicht aufgenommenen Gesamt-Mole Flüssigkeit gegen die Gleichgewichtszusammensetzung der Flüssigkeit aufgetragen.

In Abb. 2 sind die gleichen Messungen für die vernetzten Polystyrole III, IV und V in Benzol-Methanol wiedergegeben.

In Abb. 3 ist für die Systeme der Abb. 1 die Zusammensetzung der Flüssigkeit in der Gelphase gegen die der koexistenten Flüssigkeitsphase aufgetragen. Wenn durch die Quellung die Zusammensetzung der Flüssigkeit nicht geändert wird, so resultiert eine unter 45° geneigte

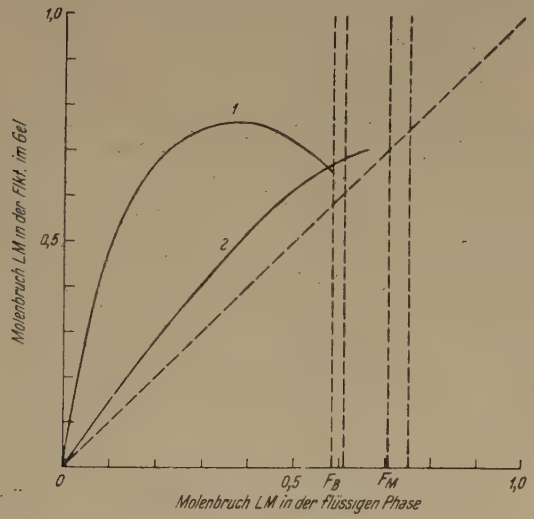


Abb. 5.

Gerade. Wie man sieht, trifft dies bei den Gemischen 2, 3, 4, 5 für den ganzen Mischungsbereich zu; dagegen gilt dies bei Benzol-Methanol (und auch Toluol-Methanol) nur für lösungsmittelreiche Gemische, während bei lösungsmittelärmeren das Lösungsmittel im Gel angereichert wird.

Die Ergebnisse für die verschieden stark vernetzten Polystyrole III, IV, V in Benzol-Methanol liegen innerhalb der Versuchsfehler auf einer Kurve.

Abb. 4 gibt die zu Abb. 1 analogen Messungen an unvernetzten Polystyrolen I und II in Benzol-Methanol(1) und Methyläthylketon-Methanol(2) wieder. Als Grenzen der Meßbereiche sind auf der Abszisse die Fällungskonzentrationen eingezeichnet, d.h. diejenigen Zusammensetzungen der Lösungen, bei denen jeweils, von höherem Lösungsmittelgehalt kommend, durch Fällungsmittelzusatz zuerst eine Trübung, also eine zweite Phase, auftritt. Diese Fällungszusammensetzung hängt von

der Kettenlänge und Konzentration des gelösten Polymeren ab. Eingezeichnet sind für jedes Gemisch zwei Extremwerte (Polystyrol I, 2 g/l und Polystyrol II, 0,5 g/l). F_b bezieht sich auf die Benzol-, F_m auf die Methyläthylketonlösung.

In Abb. 5 sind schließlich die Gleichgewichtszusammensetzungen für die Systeme der Abb. 4 angegeben.

Als Hauptergebnis unserer Messungen ist anzusehen, daß eine spezifisch bevorzugte Aufnahme des Lösungsmittels bei dem Verhalten der Polystyrole gegenüber Lösungsmittel-Fällungsmittel-Gemischen eine viel geringere Rolle spielt, als man bisher anzunehmen geneigt war.

Eine genauere Diskussion unserer Versuchsergebnisse soll später in größerem Rahmen erfolgen.

Über das Mischungsverhältnis, bei dem ein Propan-Luftgemisch durch den elektrischen Funken am besten gezündet wird.

Von

H. Mache, w. M. d. österr. Akad. d. Wiss.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 21. Febr. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 21. Febr. 1946.)

Mit 5 Abbildungen.

An anderer Stelle[1] wurde bereits ein Verfahren beschrieben, das besonders geeignet erscheint, die Wirkung der sie beeinflussenden veränderlichen Größen auf die Zündfähigkeit einer elektrischen Zündvorrichtung oder Funkenstrecke und auf die Entzündbarkeit eines durch die Funkenstrecke strömenden brennbaren Gemisches näher zu untersuchen.

Diese Veränderlichen beziehen sich auf

a) die Zündvorrichtung, die durch ihre Selbstinduktion, Kapazität, Stärke und Spannung des Primärstromes sowie durch die Art und Zahl der Unterbrechungen beschrieben wird, oder ohne weitere, gesonderte Untersuchung des Einflusses dieser einzelnen Bestimmungsstücke, durch das Oszillogramm der Entladung.

b) die Funkenstrecke, die in ihrer Wirkung von der Form, Distanz und dem Metall der Elektroden abhängen kann — gegebenenfalls auch von äußeren Ionisatoren.

c) das zu zündende Gemisch, das hinsichtlich seiner Zündbarkeit von der chemischen Natur des Brennstoffes und dem Mischungsverhältnis der Bestandteile sowie von seinem physikalischen Zustand (Druck und Temperatur) abhängen wird.

d) die Energieverluste an die Umgebung.

e) die Geschwindigkeit, mit der das Gemisch durch die Funkenstrecke strömt.

---

[1] Österr. Ing.-Arch. 1, H. 4/5 (1946).

Man hat solche Untersuchungen bisher in der Weise durchgeführt, daß man ein Gefäß bestimmter Form und Größe, das die Funkenstrecke enthielt, mit dem Gemisch füllte und das Eintreten oder Ausbleiben der Entzündung feststellte, wenn man den Funken springen ließ. Demgegenüber bietet das hier verwendete Verfahren, bei dem das Gemisch strömt und sich hierdurch ständig von selbst erneuert, den Vorteil, die Zahl der Versuche bis zur Zahl der einzeln noch beobachtbaren Entladungen steigern zu können, was bei der Streuung der Ergebnisse für die Bildung verläßlicher Mittelwerte besonders erwünscht ist. Freilich kommt anderseits mit der Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches ein neues Bestimmungsstück hinzu, das die ohnedies vielen Variabeln um eine weitere erhöht. Es wird der Einfluß einer jeden anderen Veränderlichen nur unter Beibehaltung der gewählten Strömungsgeschwindigkeit während der betreffenden Versuchsreihe zu erfassen sein. Wir kommen darauf noch zurück.

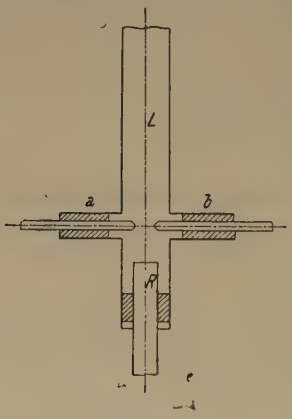


Abb. 1.

Auch das bei den Versuchen verwendete Gerät wurde l. c. schon kurz beschrieben. Durch das nebenan (Abb. 1) skizzierte, aus schwer schmelzbarem Glas gefertigte Kreuzrohr von 2 cm Durchmesser ließ man aus dem 1 cm weiten und 1,6 m langen Brennerrohr (R) aus gezogenem Messing das Gemisch durch die Funkenstrecke strömen, die aus zwei mikrometrisch verstellbaren Stahlelektroden bestand, die 3,5 mm dick waren und in Spitzen von 70° Öffnungswinkel endigten. Diese Elektroden waren in den Armen a und b des Kreuzrohres axial eingekittet, so daß jedes Eindringen von Außenluft zur Zündstelle oder in das etwa 1 m lange Steigrohr L verhindert wurde. Die Mündung des Brennerrohrs lag in der Regel 15 mm unter der Funkenstrecke.

Eine schwache Lichterscheinung in Form einer bläulichgrau leuchtenden Spitze bildet sich dann im Gasstrom über dem Funken immer, selbst dann, wenn das Gemisch jenseits der Zündgrenzen liegt oder wenn innerhalb der Zündgrenzen die Funkenenergie zu einer wirklichen Entzündung nicht ausreicht. Die letztere ist nur dann eingetreten, wenn sich über dem Funken plötzlich ein hell leuchtender Pfropfen brennenden Gases bildet, der ohne zu erlöschen, von der Strömung nach oben getragen wird. In der Nähe der Zündgrenzen sind diese Entzündungen fast lautlos und nur im verdunkelten Raum zu zählen; in der Nähe des stöchiometrischen Gemisches erfolgen sie aber explosionsartig unter weithin hörbarem Geräusch. Stellt man die Zündvorrichtung so ein, daß nicht jeder Funken zündet, so kann man die je 100 Funken eintretenden

wahren Entzündungen zählen und in der Änderung dieser prozentuellen „Entzündungszahl" (z), wie sie z. B. mit der Änderung des Mischungsverhältnisses (n) oder der Temperatur (t) oder der Strömungsgeschwindigkeit (U) eintritt, ein Maß für die hierdurch bewirkte Änderung der Zündbarkeit des Gemisches erblicken.

Natürlich muß die Strömungsgeschwindigkeit so hoch gewählt werden, daß auch bei den Gemischen höchster Verbrennungsgeschwindigkeit kein Zurückschlagen der Flamme und Bildung eines stationären Brennkegels auf dem Rohr R eintritt. Das war mit den verfügbaren Geschwindigkeiten bei Leuchtgas oder Methan nicht zu erreichen, hingegen bei Verwendung von Propan ohneweiters möglich. Die schweren Moleküle dieses Gases diffundieren so langsam, daß sich um den aus dem Rohr R austretenden Strahl keine Mischschichte bildet, die, langsamer strömend, die Entzündung bis herab auf das Brennerrohr gelangen läßt. Wir erwähnen noch, daß vorläufige Versuche mit einem 2,1%igen Propan-Luft-Gemisch bei Geschwindigkeiten von 120 bis 250 cm/s unter sonst ganz gleichbleibenden Verhältnissen ergeben haben, daß die Entzündungszahlen der Strömungsgeschwindigkeit etwa verkehrt proportional sind ($z \cdot U = \text{konst}$). Man wird daraus schließen dürfen, daß neben der hellweißen, außerordentlich kurz dauernden, kapazitativen Hauptentladung auch die um vieles länger dauernden induktiven Nachentladungen an der Zündung wesentlich beteiligt sind. Es ist nämlich nur dann ein Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die Konzentration der aktivierten Moleküle zu verstehen, wenn sich während der gesamten Dauer der Entladungen, die in einem Funken statthaben, das Gemisch merklich aus der Funkenstrecke verschiebt.

Zur Herstellung bestimmter Mischungen standen zwei geeichte Kubizierapparate von 300 bzw. 200 l Fassungsraum zur Verfügung, die beide mit Auftriebskompensation versehen waren und mittels Diopter oder Lupe abgelesen wurden. Luft und Propan wurden in einer im unteren Ende des Brennerrohres eingeführten Glasbläserlampe gemischt. Einige darüber im Rohr angebrachte Drahtnetze sorgten für vollständige Mischung.

Die Funkenstrecke wurde mittels einer Bosch-Zündspule TK 12/3 mit zugehörigem Unterbrecher betrieben. Um die Oxydation der Kontakte zu verhindern, war der Unterbrecher stets mit Leuchtgas gefüllt.

Ein brennbares Gasgemisch kann nur zwischen den Zündgrenzen mit selbständiger Flamme gebrannt werden. Seine Zündbarkeit ändert sich hierbei vor allem mit dem Mischungsverhältnis und wird bei einem bestimmten Wert dieses Verhältnisses ein Maximum haben, über dessen Lage aber überraschenderweise keine systematischen Untersuchungen vorliegen, obwohl sie auch von praktischer Bedeutung wären. Hierbei wird man besonders die Funkenzündung im Auge haben, aber beachten

müssen, daß das Mischungsverhältnis bester Zündbarkeit auch von der Art der Zündung abhängig sein kann. Die folgenden Ergebnisse sind auf den Fall thermischer Zündung nicht zu übertragen.

Aber auch für die Funkenzündung läßt sich die Frage nach dem Mischungsverhältnis größter Entzündlichkeit nur durch den Versuch beantworten. Wohl mag es naheliegen, diese Stelle beim stöchiometrischen Mischungsverhältnis zu suchen. Anderseits zeigen alle brennbaren Gemische nicht dort, sondern erst bei Gasüberschuß das Maximum ihrer Verbrennungsgeschwindigkeit, was das gleiche für die Mischung bester Zündbarkeit erwarten ließe. Aber auch ein Gemisch mit Luftüberschuß könnte diese Eigenschaft maximaler Entzündlichkeit aufweisen. Hat man doch die Entzündung durch den elektrischen Funken oft als beschleunigte Oxydation aufgefaßt, so daß eine Verschiebung der Stelle bester Zündbarkeit auf die Seite des Luftüberschusses durchaus denkbar wäre. Eine Erhöhung der Zahl der zur Aktivierung verfügbaren Sauerstoffmoleküle könnte innerhalb gewisser Grenzen selbst bei Abnahme des zu oxydierenden Bestandteils eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken. Auch bei Zündung durch adiabatische Kompression liegt nach *Falk*[2] das Minimum der Entzündungstemperatur für Knallgas auf der Seite des Sauerstoffüberschusses, ja ist nach *Dixon* und *Crofts*[3] noch nicht erreicht, wenn die Zahl der O_2-Moleküle in der Mischung die der H_2-Moleküle um das 15fache überschreitet.

So betraf die erste Untersuchung die Änderung der Entzündungszahlen mit der Zusammensetzung des Propan-Luft-Gemisches.

Das verwendete, zu einigen Prozent butanhältige „Leuna"-Propan war zwischen den Grenzen von 2 bis etwa 10,5% brennbar. Es wurde zunächst aus der stehenden Flasche, also gasförmig entnommen, was wegen der wesentlich geringeren Dampfspannung des Butans zur Folge hat, daß mit fortschreitender Entleerung der Flasche das ursprünglich fast rein ausströmende Propangas butanreicher wird. Erst später wurde die Flasche gekippt, also ihr Inhalt flüssig entnommen, so daß man immer mit demselben Stoff experimentierte. Das ist bei dem Vergleich der Meßreihen, die teils mit einer fast vollen, teils mit einer fast entleerten Flasche erhalten wurden, zu beachten.

Es wurden sowohl an den beiden Zündgrenzen wie in der Umgebung des stöchiometrischen Mischungsverhältnisses Messungen durchgeführt. An den Zündgrenzen benützte man eine Funkenlänge von 6 mm, bei den explosiblen Mischungen eine solche von 0,5 mm. Die Primärspannung betrug in allen Fällen 12,5 V. Da das Mischungsverhältnis durch Änderung nur einer Komponente (Luft) eingestellt wurde, war in einer Meßreihe

[2] *H. G. Falk*, Ann. Physik (6), **24**, 450 (1907).

[3] *W. A. Bone* und *D. Townend*, Flame and Combustion in Gases, S. 74f. London, 1927.

die Strömungsgeschwindigkeit an jeder Stelle eine etwas andere, was nach dem oben Gesagten grundsätzlich eine Fehlerquelle beinhaltet, die aber angesichts der sonstigen Streuung der Ergebnisse nicht ins Gewicht fiel. Unter U findet sich der Mittelwert verzeichnet. Weiters gibt $n\%$ die Volumprozente des Propan in der gesamten Mischung und $z\%$ die mittlere Entzündungszahl je 100 Funken, gezählt über 200 bis 300 Funken.

Abhängigkeit der Entzündungszahlen vom Mischungsverhältnis.

Untere Zündgrenze $U = 330$ cm/s		Obere Zündgrenze $U = 110$ cm/s		Mittlerer Bereich $U = 470$ cm/s	
$n\%$	$z\%$	$n\%$	$z\%$	$n\%$	$z\%$
2,54	5,2	9,43	1,4	3,56	8,3
2,58	14,7	9,31	5,5	3,76	41,7
2,61	31,0	9,06	24,0	3,81	55,5
2,74	50,0	9,0	33,0	3,86	62,6
2,82	54,0	8,95	33,0	3,91	69,8
2,87	60,0	8,83	47,0	4,05	74,0
3,05	87,0	8,70	62,0	4,42	62,4
		8,45	67,0	4,84	47,0
				4,94	41,4

Diese Zahlenreihen und deren Darstellung in den Abb. 2, 3 und 4 lassen folgendes erkennen:

Es besteht innerhalb der verwendeten engen Bereiche eine lineare Abhängigkeit der Entzündungszahlen vom Mischungsverhältnis. An der unteren Zündgrenze bewirkt eine Erhöhung des Mischungsverhältnisses um 0,1% eine Erhöhung der Entzündungszahl um 17%, an der oberen Zündgrenze eine Erniedrigung um 8%. Im mittleren Bereich sind die bezüglichen Werte 16% und 4%. Dort treffen sich die beiden Geraden, wie man der Abb. 4 entnimmt, in einem Punkt, der dem Mischungsverhältnis 3,95% entspricht. Dort findet sich also das Maximum der Zündbarkeit. Das stöchiometrische Mischungsverhältnis für Propan und Luft liegt bei 4,03%, das Maximum der Verbrennungsgeschwindigkeit nach eigenen Versuchen[4] hingegen bei 4,4% und nach Versuchen von *Smith*[5] bei 95% der theoretisch erforderlichen Luftmenge, also bei 4,24%. Neuerdings finden *Hahnemann* und *Ehret* hierfür wiederum 4,4%. Hiernach ist bei Funkenzündung das entzündlichste Gemisch von Propan und Luft mit dem stöchiometrischen identisch oder mindestens ihm sehr nahe gelegen.

[4] *H. Mache* und *A. Hebra*, Wiener Ber. **150**, 157 (1941).

[5] *F. A. Smith*, Chem. Review **21**, 389 (1937); auch *W. Jost*, Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen, S. 72. Berlin, 1939.

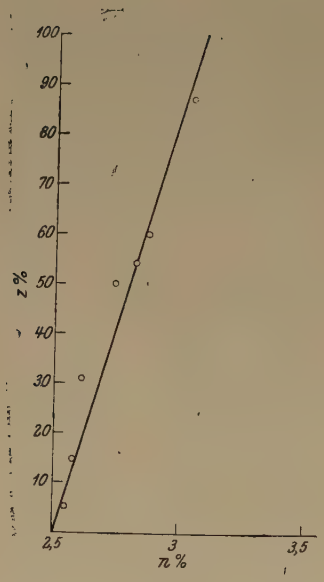


Abb. 2.

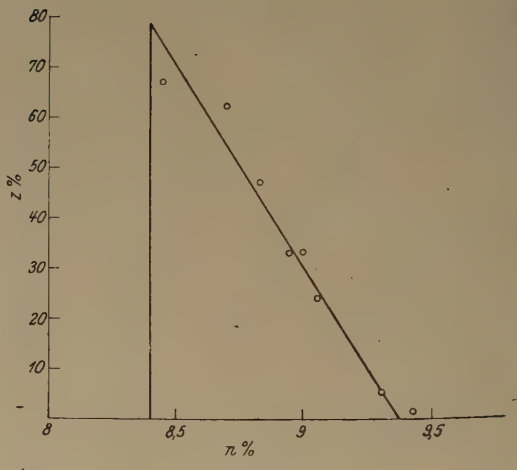


Abb. 3.

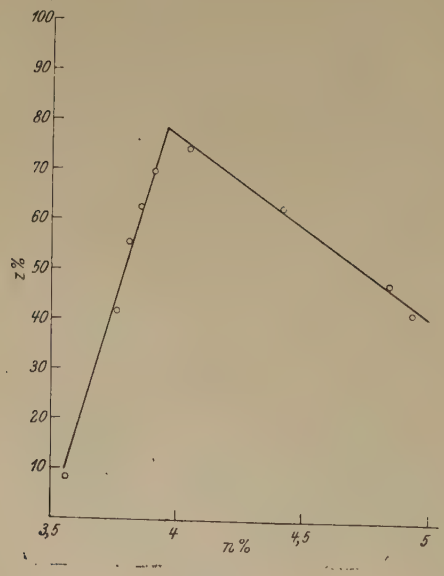


Abb. 4.

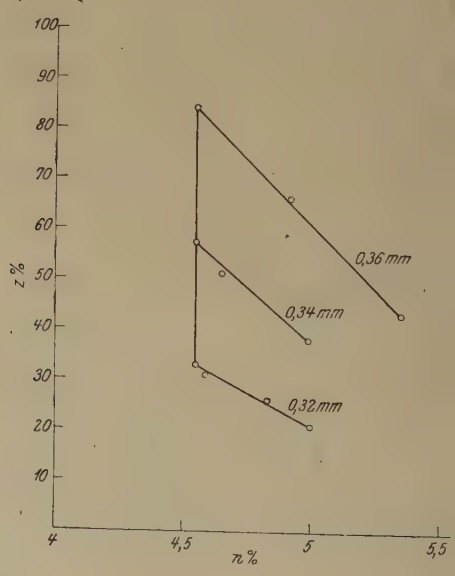


Abb. 5.

Die weitere Untersuchung betraf die Frage, ob das Mischungsverhältnis bei dem der Funken am besten zündet, durch Veränderung der Temperatur des Gemisches oder der Energie des Funkens verschoben werden kann.

Um den Einfluß der Temperatur zu untersuchen, wurde auf der unteren Hälfte des Brennerrohres zwischen zwei Asbestlagen eine Heizwicklung aus Cekas-Draht angebracht, die das durchströmende Gasgemisch auf eine Temperatur erwärmte, die nach etwa 40 Minuten konstant blieb und an einem im Steigrohr hängenden Thermometer abgelesen wurde. Es ergaben sich bei den gleichen Funkenlängen und der gleichen Primärspannung, wie sie bei den eben beschriebenen Versuchen verwendet worden waren, an den Zündgrenzen und im mittleren Bereich bei den angegebenen Temperaturen die folgenden Entzündungszahlen:

Abhängigkeit der Entzündungszahlen von der Temperatur.

Untere Zündgrenze $U = 480$ cm/s			Obere Zündgrenze $U = 90$ cm/s			Mittlerer Bereich $t = 53°$, $U = 510$ cm/s	
t °C	n %	z %	t °C	n %	z %	n %	z %
22	2,53	11	22	10,7	3	3,32	14
53	2,55	99	38	10,5	77	3,56	27
			50	10,6	99	3,66	36
						3,78	43
						4,04	58
						4,15	55
						4,40	47
						4,66	41
						5,04	25

Es genügt also schon eine Steigerung der Temperatur des Gemisches von Zimmertemperatur auf 50°, um zu erreichen, daß fast jeder Funken zündet; anders gesagt: eine relativ geringe Temperaturerhöhung läßt nach dem hier gegebenen Verfahren bereits eine Erweiterung der Zündgrenzen erkennen, wie sie über größere Temperaturbereiche von *White* und anderen Forschern schon seit langem festgestellt worden ist (vgl. *Bone* und *Townend*, l. c. S. 99). Vor allem aber zeigt sich im mittleren Bereich das Maximum der Zündbarkeit bei 53° innerhalb der Versuchsfehler an derselben Stelle gelegen, wie im früheren Versuche (Zahlenreihe 3), der bei 16° ausgeführt worden war. Hiernach hat also die Temperatur auf die Lage der Stelle bester Zündbarkeit keinen merklichen Einfluß.

Um einen eventuellen Einfluß der Energie des Funkens auf die Lage dieses Maximums festzustellen, wurden Induktoren verschiedener Kapazität und Selbstinduktion verwendet oder die Primärspannung verändert. Außer der Boschspule standen noch einige Induktoren mit den maximalen Schlagweiten von 3, 4 und 8 cm zur Verfügung (mit den Inv.-Nr. 295,

296 und 146 II bezeichnet), die aber alle mit dem gleichen Bosch-Unterbrecher betrieben wurden. An den Zündgrenzen ergaben sich für die verschiedenen Induktoren bei der gleichen Primärspannung von 12,4 V und bei einer Funkenlänge von 6 mm die folgenden Entzündungszahlen:

Abhängigkeit der Entzündungszahlen vom verwendeten Induktor.

Untere Zündgrenze $U = 225$ cm/s			Obere Zündgrenze $U = 90$ cm/s		
Induktor	n %	z %	Induktor	n %	z %
Bosch	2,54	7	Bosch	9,35	5
295	2,54	62	295	9,32	7
296	2,54	92	296	9,38	91
146 II	2,54	98	146 II	9,36	100

Die Erhöhung der Zündfähigkeit des Funkens mit wachsender Energie kommt hier deutlich zum Ausdruck. Hingegen ist das der maximalen Zündbarkeit entsprechende Mischungsverhältnis von der Funkenenergie unabhängig, wie die folgenden zwei Meßreihen beweisen, die im mittleren Bereich bei einer Elektrodendistanz von 0,5 mm und einer Spannung von 2,1 V mit den Induktoren von 4 bzw. 8 cm Schlagweite erhalten wurden:

Unabhängigkeit des Mischungsverhältnisses maximaler Zündbarkeit vom verwendeten Induktor.

Induktor 296 $U = 370$ cm/s		Induktor 146 II $U = 370$ cm/s	
n %	z %	n %	z %
3,80	21	3,84	42
3,87	26	3,97	59
3,98	32	4,05	66
4,20	22	4,08	64
4,22	20	4,25	55
4,40	15	4,60	46
		5,04	25

Wieder liegt das Maximum der Zündbarkeit, unabhängig vom Zündgerät, bei einem Mischungsverhältnis von fast genau 4%.

Aber auch eine Änderung der Primärspannung ist auf diese Lage ohne Einfluß, wie ein Vergleich der mit der Boschspule bei 12,5 V Spannung erhaltenen Zahlenreihe (3) des ersten Versuches mit der folgenden Tabelle erkennen läßt, die mit dem gleichen Gerät, aber bei nur 6,3 V Spannung gemessen wurde. Um überhaupt Zündung zu erreichen, mußte hierbei die Elektrodendistanz von 0,5 auf 0,6 mm erhöht werden.

Unabhängigkeit des Mischungsverhältnisses maximaler Zündbarkeit von der Primärspannung:

$U = 470$ cm/s

$n\%$	3,60	3,77	3,96	3,99	4,09	4,55
$z\%$.....	14	33	55	58	56	38

Schließlich sollen noch zwei Beobachtungen Platz finden:

Die eine betrifft die Verschiebung des Mischungsverhältnisses maximaler Entzündlichkeit mit der Veränderung in der Zusammensetzung des verwendeten technischen Propans. Die bisher angeführten Versuche wurden teils mit voller, teils mit gekippter Flasche vorgenommen und ergaben in beiden Fällen gleiche Werte für die Lage dieses Maximums. Wurde hingegen das technische Propan aus einer Flasche entnommen, die stehend fast geleert worden war, und hatte so das in der Flasche vorhandene Gemisch durch fraktionierte Destillation einen höheren Gehalt an schwer siedenden Bestandteilen erhalten, so ergab sich eine Verschiebung in der Lage des Maximums von 4 auf etwa 4,4%, wie die folgende Tabelle erkennen läßt. Sie wurde mit der Boschspule bei 12,4 V Primärspannung und 0,5 mm Elektrodendistanz erhalten.

Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses maximaler Zündbarkeit vom Gehalt des Propans an schwer siedenden Bestandteilen:

$U = 470$ cm/s

$n\%$	3,67	4,10	4,31	4,41	4,53	4,64	4,99
$z\%$.....	1	38	54	62	54	53	40

Eine zweite Beobachtung betrifft die Änderung des Zündvermögens einer bestimmten Zündvorrichtung mit der Elektrodendistanz. Hierbei zeigt sich an den Zündgrenzen ein wesentlich anderes Verhalten als im Bereich optimaler Zündbarkeit, wie die beiden folgenden Zahlenreihen erkennen lassen. Für die unter Δ verzeichneten Elektrodendistanzen wurden bei 12,5 V Primärspannung mit der Boschspule die unten gegebenen Entzündungszahlen gemessen.

Abhängigkeit der Entzündungszahlen von der Elektrodendistanz an den Zündgrenzen:

Untere Zündgrenze, $n = 2{,}1\%$.

Δ in mm ...	2	3	4	6	7
$z\%$.....	0,9	2,3	4,0	4,5	4,0

Obere Zündgrenze, $n = 8{,}7\%$.

Δ in mm ...	2,5	3	4	5	6	7	8	9
$z\%$.....	1,5	3,5	54	88	50	31	25	20

Das Zündvermögen des Funkens steigt also an beiden Grenzen mit der Länge des Funkens zu einem Höchstwert, der zwischen 5 und 6 mm erreicht wird. Die Abnahme bei längeren Funkenstrecken hat aber nicht etwa darin ihren Grund, daß bei den größeren Funkenlängen die Elek-

trodenenden schon in die Mischungsschichte zu liegen kommen, die den aus dem Brennerrohr aufsteigenden Strahl umgibt; denn verringert man die Höhe der Funkenstrecke über der Rohrmündung von 15 mm auf 8 mm, so hat dies auf das Ergebnis keinen Einfluß. Man wird vielmehr dieses Verhalten dahin deuten müssen, daß nicht nur die Energie, sondern auch die Struktur des Funkens seine Zündfähigkeit beeinflußt.

Ungleich stärker als an den Zündgrenzen zeigt sich aber der Einfluß der Funkenlänge in der Nähe des zündbarsten Gemisches, wie die folgende Tabelle lehrt, die mit Propan gewonnen wurde, das aus der fast leeren, stehenden Flasche entnommen war, so daß das Mischungsverhältnis maximaler Zündbarkeit bei 4,4% lag. Für jede der drei Elektrodendistanzen von 0,32, 0,34 und 0,36 mm wurde eine Meßreihe mit verändertem Gemisch durchgeführt, wobei man vom Wert 4,55% zur gasreicheren Seite ging. Aus diesen Zahlen und der graphischen Darstellung in Abb. 5 erkennt man die außerordentliche Steigerung der Entzündungszahlen bei einer Vergrößerung der Elektrodendistanz um auch nur 0,04 mm.

Abhängigkeit der Entzündungszahlen von der Elektrodendistanz in der Nähe des Mischungsverhältnisses maximaler Zündbarkeit:

Boschspule, $U = 470$ cm/s

= 0,32 mm		= 0,34 mm		= 0,36 mm	
n%	z%	n%	z%	n%	z%
4,55	33	4,55	57	4,55	84
4,59	31	4,65	51	4,92	66
4,83	26	4,99	38	5,35	43
5,0	21				

Zusammenfassung.

1. Bei den hier untersuchten Propan-Luft-Gemischen liegt die Stelle maximaler Zündbarkeit (durch den elektrischen Funken) in unmittelbarer Nähe des stöchiometrischen Mischungsverhältnisses, also weder an der Stelle höchster Verbrennungsgeschwindigkeit noch im Gemisch mit Sauerstoffüberschuß.

2. Weder eine Änderung in der Temperatur des Gemisches noch in der Energie des zur Zündung verwendeten Funkens vermag dieses Mischungsverhältnis höchster Zündbarkeit zu beeinflussen.

3. Hingegen wird die Zündbarkeit des Gemisches im ganzen Bereich seiner Brennfähigkeit, einschließlich der Zündgrenzen, durch jede auch nur kleine Temperatursteigerung wesentlich verbessert. Desgleichen steigt das Zündvermögen des Funkens mit seiner Energie; an den Zündgrenzen um vieles weniger als im mittleren Gebiet, wo Veränderungen der Funkenlänge um wenige Hundertstel Millimeter die Entzündungszahlen beträchtlich erhöhen.

Über die dimeren Crotonaldehyde.

(XVI. Mitteilung über Derivate des Aldols und des Crotonaldehyds.)

Von

E. Späth, w. M. d. österr. Akad. d. Wiss., **R. Lorenz** und **E. Freund.**

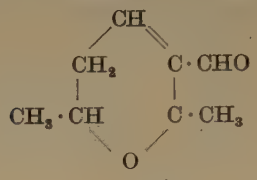
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 21. Febr. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 21. Febr. 1946.)

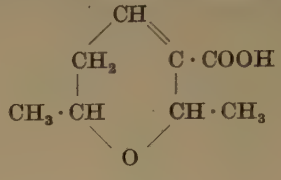
Anläßlich der Kondensation von Paraldehyd mit überschüssiger Schwefelsäure zur Darstellung von Crotonaldehyd erhielt *M. Delépine*[1] als Nebenprodukt einen Aldehyd von der Formel $C_8H_{12}O_2$, der als dimerer Crotonaldehyd aufgefaßt wurde. In besserer Ausbeute wurde dieser Stoff vom Sdp_{18} 86 bis 87° vom gleichen Autor[2] durch Kondensation von Crotonaldehyd mit verd. Salzsäure gewonnen. Die Aldehydnatur dieser Verbindung bewies *Delépine* durch die Darstellung eines Oxims vom Schmp. 106°, eines Semicarbazons vom Schmp. 191 bis 194° und eines Azins vom Schmp. 168°. Durch Oxydation mit $AgNO_3$ in wäßrig-alkoholischer $Ba(OH)_2$-Lösung stellte er die dem Aldehyd entsprechende Carbonsäure $C_8H_{12}O_3$ dar, deren Hydrat den Schmp. 68 bis 71° aufwies, während die wasserfreie Säure bei 85 bis 87° schmolz. Da die Säure $C_8H_{12}O_3$ bei der Oxydation mit Chromsäure 2 Mole Essigsäure lieferte, war jede normale, lineare Formel für den dimeren Crotonaldehyd ausgeschlossen. Da ferner sämtliche Versuche zur Charakterisierung einer Hydroxylgruppe erfolglos blieben, stellte *Delépine*[3] in sehr interessanten Arbeiten unter der Annahme, daß das zweite O-Atom ätherartig gebunden ist, die mit den experimentellen Daten übereinstimmende Formel I auf, mit der auch die gefundene Mol.-Refraktion in Einklang gebracht werden konnte. Nach dieser Formel ist der dimere Crotonaldehyd als 2,6-Dimethyl-3-formyl-5,6-dihydro-[1,2-pyran] und die entsprechende Carbon-

[1] C. r. Acad. Sci. Paris **147**, 1316 (1908).
[2] C. r. Acad. Sci. Paris **150**, 394 (1910).
[3] C. r. Acad. Sci. Paris **150**, 535 (1910).

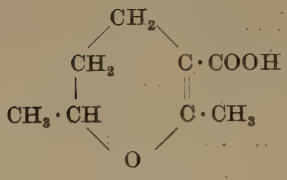
säure als 2,6-Dimethyl-5,6-dihydro-[1,2-pyran]-carbonsäure-(3) (Formel II) aufzufassen. *G. Benson* und *A. F. G. Cadenhead* (Chem. Zbl. 1934 II, 842) halten aber diese Formel des Aldehyds für unrichtig.



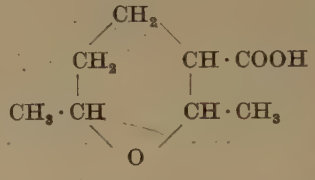
I.



II.



III.



IV.

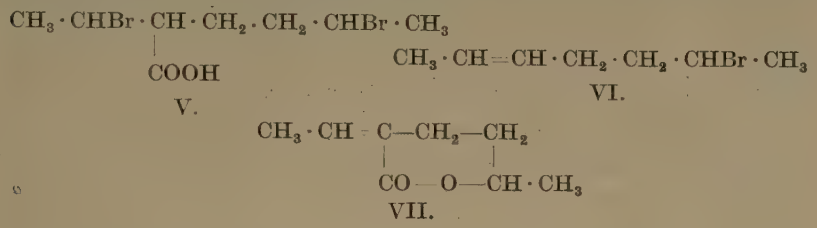
28 Jahre später nahm *M. Delépine* die Untersuchung des dimeren Crotonaldehyds wieder auf. Um die Richtigkeit der nicht streng bewiesenen Konstitutionsformel zu erhärten, wollten *M. Delépine* und *A. Horeau*[4] die Säure von der Formel II hydrieren und die erhaltene Verbindung mit dem Hydrierungsprodukt der Säure III vergleichen. Die Verbindung III wurde von *R. G. Fargher* und *W. H. Perkin*[5] dargestellt und ihre Struktur kann als gesichert angesehen werden. Sie stellt die 2,6-Dimethyl-5,6-dihydro-[1,4-pyran]-carbonsäure-(3) vor. Es zeigte sich nun, daß die Säure III in Form ihres Natriumsalzes in schwach alkalischer Lösung in Gegenwart von Raney-Nickel keinen Wasserstoff aufnahm, hingegen die Säure II unter den gleichen Bedingungen zur 2,6-Dimethyl-tetrahydro-pyran-carbonsäure-(3) (Formel IV) gut hydrierbar war. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte jedoch mit einem Absorptionsdefizit von etwa 10%, das sich daraus erklärte, daß ein Teil der Säure II zur nicht hydrierbaren Säure III isomerisiert wurde. Diese Wanderung der Doppelbindung wird durch das Raney-Nickel bewirkt und findet auch ohne Gegenwart von Wasserstoff statt. Die Bildung der Säure III aus der Säure II spricht für die Richtigkeit der Struktur des Stoffes II und damit für die Gültigkeit der von *Delépine* angenommenen Konstitution des dimeren Crotonaldehyds. Als weiteren Konstitutionsbeweis führte *Delépine*[6] die Aufspaltung der Säure IV durch Erhitzen mit HBr in Eisessig bei 100° im Rohr durch. Die bei dieser Umsetzung zu er-

[4] C. r. Acad. Sci. Paris **206**, 27 (1938).

[5] J. chem. Soc. London **105**, 1353 (1914).

[6] Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 520 (1938); *M. Delépine* und *A. Willemart*, C. r. Acad. Sci. Paris **211**, 153, 313 (1940).

wartende Säure V konnte zwar nicht isoliert werden, doch entstanden bei der Zersetzung des Na-Salzes dieser Verbindung das 2-Brom-hepten-(5) (Formel VI) und das Lacton VII.



Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über das Dialdan,[7] das durch Wasserabspaltung in den dimeren Crotonaldehyd *Delépines* überführbar war, stellten wir diesen Stoff nach den Angaben dieses Autors dar. Der bei 12 mm und 77 bis 83° übergehende dimere Crotonaldehyd war indes nicht einheitlich, wie man auch aus den neuesten Arbeiten von *Delépine* annehmen kann. Wir haben die Hauptkomponente dieses flüssigen Gemisches gewonnen, indem wir die Lösung in Petroläther auf —80° abkühlten und die reichlich ausgeschiedenen Kristalle von der Mutterlauge trennten. Durch Umlösen aus Petroläther wurde schließlich die reine Verbindung vom Schmp. 23 bis 24° und Sdp_{10} 77,5° erhalten. Von diesem völlig reinen dimeren Crotonaldehyd stellten wir eine Reihe von Derivaten dar, die wir bereits in der Arbeit über das Dialdan beschrieben haben: Oxim Schmp. 106,5 bis 107,5°, Azin Schmp. 180 bis 181°, Semicarbazon Schmp. 204 bis 205°, Phenylhydrazon Schmp. 105 bis 106°, p-Nitrophenylhydrazon Schmp. 175° und p-Bromphenylhydrazon Schmp. 101 bis 102°. Die von *Delépine* seinerzeit gewonnenen Verbindungen waren begreiflicherweise nicht ganz rein und schmolzen zum Teil wesentlich niedriger als die entsprechenden von uns dargestellten Derivate.

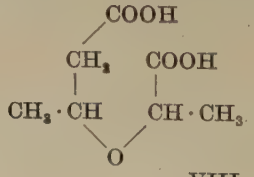
Die petrolätherischen Mutterlaugen des bei 23 bis 24° schmelzenden dimeren Crotonaldehyds wurden so lange tief gekühlt, bis die letzten Anteile dieses Stoffes zur Abscheidung gelangt waren. Das in der Mutterlauge befindliche Produkt wurde bei 12 mm destilliert, wobei eine bei 78 bis 87° übergehende Fraktion erhalten wurde, welche die gleiche Zusammensetzung aufwies wie der kristallisierte dimere Crotonaldehyd vom Schmp. 23 bis 24°. Mit Hilfe des in Äthylalkohol schwer löslichen Semicarbazons konnte dieses Derivat eines isomeren dimeren Crotonaldehyds isoliert werden. Das Semicarbazon schmolz bei 235 bis 236° und das Oxim bei 100°.

Wir haben uns im folgenden mit der Konstitution dieser beiden isomeren dimeren Crotonaldehyde zu beschäftigen. Für den bei 23 bis

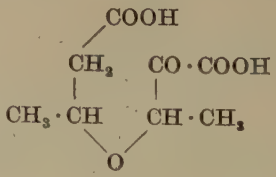
[7] *E. Späth, R. Lorenz* und *E. Freund*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 722 (1943).

24° schmelzenden dimeren Crotonaldehyd hat schon *Delépine*, obwohl er die reine Verbindung nicht in der Hand hatte, eine Anzahl von Beweisen erbracht. Über die Struktur des von uns isolierten isomeren dimeren Crotonaldehyds, der nur in geringerer Menge auftrat und bisher weder rein noch in unreiner Form erhalten worden ist, lag noch keinerlei Angabe vor.

Der kristallisierte Aldehyd vom Schmp. 23 bis 24° gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ eine Dicarbonsäure von der Bruttoformel $C_7H_{12}O_5$, die kristallisiert erhalten wurde und bei 69 bis 71° schmolz. Ihr flüssiger Dimethylester lieferte den erwarteten Methoxylwert. War die von *Delépine* aufgestellte Konstitutionsformel des dimeren Crotonaldehyds richtig, so mußte die erhaltene Säure die Struktur VIII aufweisen. Die Oxydation wäre demnach in der Weise verlaufen, daß die unter Aufspaltung der Doppelbindung intermediär gebildete Ketosäure IX durch Aufnahme eines weiteren O-Atoms und CO_2-Abspaltung in die Dicarbonsäure VIII übergeführt wurde. Versuche, die Verbindung VIII auf synthetischem Wege zu erhalten, stießen aus präparativen und sterischen Gründen auf einige Schwierigkeiten. Aus diesem Grunde haben wir den weiteren Abbau der Säure VIII vorgenommen. Durch Destillation dieser Verbindung mit wenig $Ba(OH)_2$ wurde als Spaltprodukt α-Crotonsäure gewonnen. Damit ist der eine Bestandteil der Äthersäure nachgewiesen. Versuche, durch thermische Spaltung den Milchsäureteil in Form von Lactid zu erhalten, waren erfolglos. Wir unterzogen nunmehr die Äthersäure der Einwirkung von Bromwasserstoff. Beim Erhitzen mit HBr wird sie aufgespalten und gibt ein Gemisch von α-Brompropionsäure und β-Brombuttersäure. Diese Aufspaltung kann durch Erhitzen mit konz. wäßriger Bromwasserstoffsäure im Rohr oder durch Einwirkung von gasförmigem Bromwasserstoff bei 80° erfolgen. Aus dem Gemisch der beiden Bromfettsäuren haben wir die β-Brombuttersäure durch Lösen des Säuregemisches in wenig Petroläther (Sdp. 40°) und Einstellen in eine Kältemischung von —30° als kristallisierte Verbindung abgeschieden und durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt identifiziert. Größere Schwierigkeiten machte der Nachweis der α-Brompropionsäure. Durch Überführung in die α-Anilino-propionsäure, bzw. deren Anilid und durch Mischschmelzpunkte mit den entsprechenden synthetisch erhaltenen Stoffen wurde das Vorhandensein dieser Säure gleichfalls eindeutig nachgewiesen.

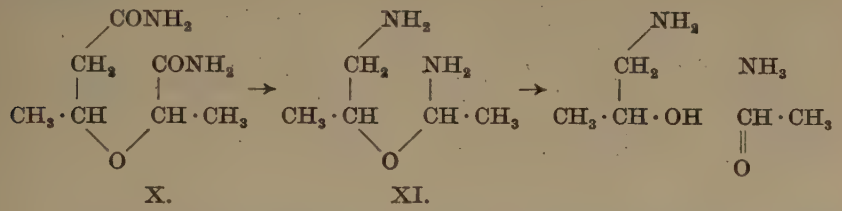


VIII.



IX.

Im Anschluß an diese Versuche haben wir noch einen weiteren Beweis für die angenommene Konstitutionsformel der untersuchten Dicarbonsäure erbracht. Wir gewannen aus dem Dimethylester der Dicarbonsäure VIII durch Einwirkung von wasserfreiem Ammoniak das Diamid (X) und bauten dasselbe nach *Hofmann* ab. Hierbei erhielten wir Ammoniak, Acetaldehyd und 1-Amino-2-oxy-propan. Ammoniak identifizierten wir durch die Bildung von Benzamid, Acetaldehyd als p-Nitrophenylhydrazon und das Amin in Form der bei 104 bis 105° schmelzenden Dibenzoylverbindung. Diese Umwandlungen vollziehen sich nach dem folgenden Schema:



X. XI.

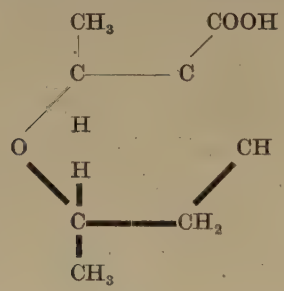
Damit ist die Struktur VIII der durch Oxydation des bei 23 bis 24° schmelzenden dimeren Crotonaldehyds erhaltenen Dicarbonsäure streng bewiesen und auch die *Delépine*sche Formel als richtig bestätigt.

Nunmehr beschäftigten wir uns mit der isomeren Form des dimeren Crotonaldehyds, die wir durch das bei 235 bis 236° schmelzende Semicarbazon zur Abscheidung gebracht hatten. Durch Spaltung dieser Verbindung mit 2%iger Salzsäure konnten wir den isomeren dimeren Crotonaldehyd in reiner Form darstellen. Sein Siedepunkt liegt bei 10 mm bei 79°. Durch längeres Kühlen auf —70° konnte er gleichfalls kristallisiert erhalten werden; er schmolz bei —21 bis —19°. Von diesem Stoff stellten wir eine Reihe von Derivaten her, die sämtlich von den entsprechenden Abkömmlingen des bei 23 bis 24° schmelzenden Isomeren verschieden waren. Es wurden das Semicarbazon Schmp. 235 bis 236°, das Oxim Schmp. 100°, das Phenylhydrazon Schmp. 113 bis 114° und das p-Nitrophenylhydrazon Schmp. 170 bis 171° erhalten.

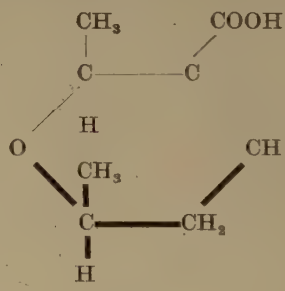
Bei der Oxydation dieses dimeren Crotonaldehyds bekamen wir eine ölige Dicarbonsäure $C_7H_{12}O_5$, deren Methylester die erwartete Zusammensetzung aufwies. Die Spaltung dieser Äthersäure mit Bromwasserstoff führten wir in der gleichen Weise wie bei der Dicarbonsäure VIII durch. Wir isolierten hierbei die β-Brombuttersäure, verzichteten aber auf den Nachweis der α-Brompropionsäure, da die zweite Hälfte der Molekel durch *Hofmann*schen Abbau des bei 153 bis 154° schmelzenden Diamids der öligen Dicarbonsäure, bei dem Ammoniak und Acetaldehyd gefaßt wurden, eindeutig erkannt wurde. Aus diesen Ergebnissen kann man schließen, daß auch dieser Dicarbonsäure die Konstitution VIII zukommt, daß aber beide Verbindungen aus sterischen

Gründen verschieden sind. Daraus ergibt sich ferner, daß die beiden isolierten dimeren Crotonaldehyde die gleiche Strukturformel besitzen und daß die Verschiedenheit dieser beiden Stoffe nur durch ihren sterischen Feinbau bedingt sein kann. Anlaß zu dieser Isomerie bilden die cis- und trans-Stellung der beiden Methylgruppen. Eine Isomeriemöglichkeit auf Grund des Vorliegens einer Doppelbindung im Ring ist sehr unwahrscheinlich, da die Transvalenzen des Äthylens im allgemeinen nicht durch einen Ring verbunden werden können, weil auf diese Weise besonders hohe Spannungen auftreten würden. Im Einklang damit ist nur ein Cyclohexen bekannt, woraus geschlossen werden kann, daß bei der Ähnlichkeit der Valenzwinkel am Sauerstoffatom und an der CH_2-Gruppe nur ein 5,6-Dihydro-1,2-pyran existiert.

Es war noch die Frage zu klären, welchem der beiden stereoisomeren Aldehyde die Raumformel XVI und welchem XVII zuzuschreiben ist. *Delépine* und seine Mitarbeiter haben dieses Problem an der dem dimeren Crotonaldehyd entsprechenden Säure II untersucht. Eine Säure von dieser Strukturformel kann in 4 stereoisomeren bzw. zwei Razemformen entsprechend den Raumformeln XII und XIII auftreten.[8]



XII.

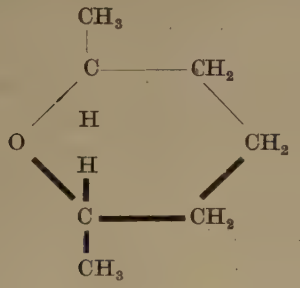


XIII.

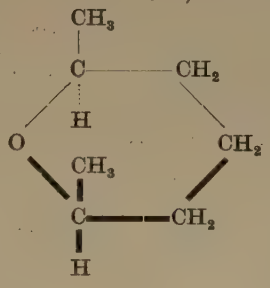
Bei der Oxydation des dimeren Crotonaldehyds erhielt *Delépine* in der Hauptsache eine der beiden Razemsäuren, die er als a-Säure bezeichnete. Wir erhielten dieselbe Säure aus dem Aldehyd vom Schmp. 23 bis 24°. Aus der Mutterlauge konnte er in ganz geringer Menge die zweite Razemsäure, die er b-Säure nannte, isolieren. *Delépine*[9] gelang es, die a-Säure mittels Ephedrin in die optisch aktiven Formen zu spalten. *Delépine* und *Amiard*[10] haben sodann den Nachweis erbracht, daß in der a-Säure die beiden Methylpruppen in trans-Stellung zueinander stehen müssen, indem sie die aktive a-Säure decarboxylierten und die entstandene Verbindung zu 2,6-Dimethyltetrahydro-pyran

[8] C. r. Acad. Sci. Paris **213**, 413 (1941).
[9] C. r. Acad. Sci. Paris **211**, 153 (1940).
[10] C. r. Acad. Sci. Paris **215**, 309 (1942).

hydrierten, das optische Aktivität aufwies. Eine Verbindung von dieser Strukturformel kann in zwei stereoisomeren Formen XIV und XV auftreten, von denen XIV in zwei optisch aktiven Verbindungen spaltbar, dagegen XV nicht spaltbar ist. Damit war der sterische Bau der a-Säure entsprechend der Formel XII eindeutig festgelegt. Für die b-Säure konnte *Delépine* wegen Substanzmangel den Beweis für die cis-Stellung der beiden Methylgruppen nicht erbringen. Da man aber annehmen darf, daß diese Säure durch Oxydation des in seiner Struktur festgelegten dimeren Crotonaldehyds vom Schmp. —21 bis —19° gebildet worden ist, kann eine andere sterische Möglichkeit nicht mehr in Betracht gezogen werden.

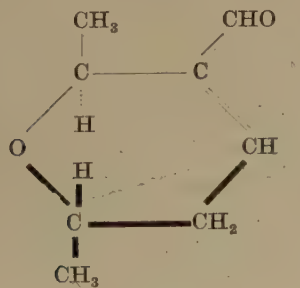


XIV.

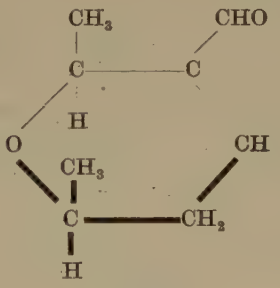


XV.

Da bei der von *Delépine* vorgenommenen milden Oxydation der beiden dimeren Crotonaldehyde sicherlich keine Änderung der räumlichen Stellung der Methylgruppen erfolgt, die räumlichen Formeln der erhaltenen beiden Säuren festgelegt sind, darf man für den dimeren Crotonaldehyd vom Schmp. 23 bis 24° die sterische Formel XVI und für den vom Schmp. —21 bis —19° die Formel XVII annehmen.



XVI.



XVII.

Nach der vorliegenden Untersuchung stellt der gewöhnliche dimere Crotonaldehyd im wesentlichen ein Gemisch von zwei stereoisomeren Stoffen vor: Die eine Verbindung, die bisher nur in unreiner Form erhalten worden ist, schmilzt bei 23 bis 24° und ist das Hauptprodukt.

Wir bezeichnen ihn als die trans-Form des dimeren Crotonaldehyds. Der zweite dimere Crotonaldehyd, dessen Menge weitaus geringer und der überhaupt noch nicht isoliert worden war, schmilzt bei —21 bis —19° und stellt die cis-Form vor.

Experimenteller Teil.

Gewinnung der beiden stereoisomeren dimeren Crotonaldehyde.

163 g des nach den Angaben von *Delépine* hergestellten rohen dimeren Crotonaldehyds, der unter Verwendung einer *Widmer*spirale bei 12 mm und 77 bis 83° überging, wurden mit dem gleichen Volumen niedrig siedenden Petroläthers versetzt und in einer Kältemischung auf —50 bis —60° abgekühlt. Beim Kratzen oder Impfen erfolgte Abscheidung von Kristallen, die nach etwa $^1/_2$stündigem Stehenlassen bei der gleichen Temperatur in einer auf —60° vorgekühlten Nutsche abgesaugt und mit Petroläther, der auf—60° abgekühlt war, nachgewaschen wurden. Die gewonnenen Kristalle wurden in 100 ccm Petroläther gelöst, die Lösung wieder tief gekühlt und geimpft. Es trat sofort Kristallisation ein. Nach 1 Stunde wurde abgesaugt und der Umlösungsprozeß ein zweites Mal wiederholt. Auf diese Weise gelangten wir zu einer Kristallfraktion, die den konstanten Schmp. 23 bis 24° aufwies und 66,5 g wog. Der Siedepunkt des reinen Aldehyds lag bei 10 mm bei 77,5°, $n_D^{20} = 1{,}4788$, $n_D^{25} = 1{,}4768$ (nach dem Durchschmelzen). Sämtliche Mutterlaugen wurden vereinigt, die Lösung eingeengt und nach dem Versetzen mit der gleichen Menge Petroläther wieder auf —60° gekühlt. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis keine Kristalle mehr zur Abscheidung gelangten. Diese unreinen Kristallfraktionen gaben eine weitere Menge des kristallisierten reinen dimeren Crotonaldehyds, der die trans-Form darstellt. Die vereinigten Mutterlaugen wurden bei 12 mm destilliert und 66 g einer Fraktion vom Sdp. 78 bis 87° aufgefangen. Dieses Produkt wurde nach dem Versetzen mit Petroläther auf —60° gekühlt und so noch eine geringe Menge des kristallisierten dimeren Crotonaldehyds abgetrennt. Das restliche Gemisch wurde mit 53 g Semicarbazid-hydrochlorid und 64,5 g Natriumacetat zur Reaktion gebracht. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden nach dem Absaugen und Trocknen aus Äthylalkohol umgelöst. Sie schmolzen nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 235 bis 236° (Vak.) und stellten das Semicarbazon der cis-Form des dimeren Crotonaldehyds vor. Diese Verbindung ist in Alkohol wesentlich schwerer löslich als das Semicarbazon der trans-Form des dimeren Crotonaldehyds. Der mitgeteilte Schmelzpunkt, der unter teilweiser Zersetzung erfolgt, ist von den äußeren Bedingungen etwas abhängig. Er wurde bei einer Anheizgeschwindigkeit von 2° pro Minute

bestimmt. Die Ausbeute war 45 g. Die Analyse stimmt auf die erwartete Verbindung.

$C_9H_{15}O_2N_3$ Ber. C 54,80, H 7,67, Gef. C 54,72, H 7,56.

Aus dem Semicarbazon wurde durch Zersetzung mit Salzsäure die cis-Form des dimeren Crotonaldehyds in reinem Zustand erhalten, über die wir etwas später berichten.

Oxydation der trans-Form des dimeren Crotonaldehyds zur Äthyl-isopropyl-äther-α,β'-dicarbonsäure (VIII).

10 g der trans-Form des dimeren Crotonaldehyds vom Schmp. 23 bis 24° wurden in 500 ccm Wasser suspendiert und unter ständigem Rühren 1980 ccm einer 2%igen $KMnO_4$-Lösung zutropfen gelassen. Der ausgeschiedene Braunstein wurde durch SO_2-Wasser gelöst, hierauf wurde mit 10 ccm konz. HCl angesäuert und durch Abdestillieren im Vakuum auf ein kleines Volumen gebracht. Nach dem Sättigen der Lösung mit NaCl wurde mit Äther extrahiert, wobei 6,89 g rohe Äthersäure erhalten wurden, die bald zu kristallisieren begann. Nach mehrtägigem Stehenlassen wurde die kristallinische Masse zwischen Filtrierpapier abgepreßt, zuerst mehrmals aus Äther-Petroläther und zuletzt aus Benzol-Petroläther umgelöst. Auf diese Weise erhielten wir schließlich die reine Säure vom Schmp. 69 bis 71°.

$C_7H_{12}O_5$ Ber. C 47,72, H 6,88, Gef. C 47,84, H 6,89.

Dimethylester dieser Säure: Auf 4 g der Säure VIII, die aus dem dimeren Crotonaldehyd vom Schmp. 23 bis 24° erhalten worden war, wurde überschüssiges Diazomethan 6 Stunden einwirken gelassen. Nach dem Trocknen mit NaCl und Entfernen des Äthers wurde bei 10 mm destilliert, wobei 4,55 g Dimethylester bei 109° übergingen. $n_D^{20} = 1{,}4258$.

$C_9H_{16}O_5$ Ber. C 52,93, H 7,90, CH_3O 30,30,
Gef. C 52,97, H 8,11, CH_3O 29,75.

Diamid der Äthersäure VIII: 1,24 g des Dimethylesters wurden mit 4 ccm flüssigem NH_3 60 Stunden bei 15° im Bombenrohr stehen gelassen. Nach dem Vertreiben des Ammoniaks erfolgte Kristallisation. Die Verbindung wurde durch Umlösen aus Äther, in welchem sie schwer löslich ist, gereinigt. Schmp. 126 bis 128°.

$C_7H_{14}O_3N_2$ Ber. C 48,26, H 8,10, Gef. C 48,31, H 8,13.

Hofmannscher Abbau des Diamids: 0,256 g des Diamids wurden mit 11,5 ccm wäßriger Bariumhydroxydlösung, die 0,252 g $Ba(OH)_2$ enthielt, versetzt, 0,15 ccm Brom unter Umschwenken hinzugefügt und sodann mit 20 ccm Wasser verdünnt. Nach 10 Minuten wurden noch 46 ccm der Bariumhydroxydlösung eingetragen und auf dem siedenden Wasserbade am Schliffrückflußkühler erhitzt. Die hierbei auftretenden flüch-

tigen Spaltprodukte, NH_3 und Acetaldehyd, wurden durch einen N_2-Strom aus dem Zersetzungskolben getrieben. NH_3 absorbierten wir mit einem 15 ccm n/10-HCl enthaltenden Wäscher, der Acetaldehyd wurde in einer mit p-Nitrophenylhydrazin beschickten Vorlage als p-Nitrophenylhydrazon abgeschieden. Wir erhielten eine Fällung, die 0,058 g wog, die nach der Sublimation bei 0,05 mm und 100 bis 110° (Luftbad) bei 127 bis 128° schmolz und als p-Nitrophenylhydrazon des Acetaldehyds identifiziert wurde.

$C_8H_9O_2N_3$ Ber. C 53,62, H 5,06, Gef. C 53,46, H 5,01.

Das im Wäscher gebundene Ammoniak wurde nach *Schotten-Baumann* benzoyliert und das Reaktionsprodukt im Hochvakuum destilliert. Das Destillat kristallisierte rasch und schmolz nach dem Umlösen aus Wasser und neuerlicher Sublimation bei 127 bis 128°. Der Mischschmelzpunkt erwies das Vorliegen von Benzamid.

Die im Kolben befindliche Flüssigkeit wurde durch Einleiten von CO_2 und Erhitzen auf dem Wasserbade von Barium befreit. Das Filtrat wurde mit festem Ätzkali gesättigt und nach dem Absaugen der abgeschiedenen Salze so lange Wasser abdestilliert, bis das Destillat gegen Lackmus nicht mehr alkalisch reagierte. Durch Zutropfenlassen von reinem Wasser wurde das abdestillierte immer wieder ersetzt. Das Destillat wurde mit etwas überschüssiger Salzsäure versetzt, auf dem Wasserbade eingeengt und im Vakuumexsikkator völlig zur Trockene gebracht. Das erhaltene Gemisch der Hydrochloride wurde mit einer Mischung von 9 Teilen Chloroform und 1 Teil Methanol behandelt, wobei das Ammonchlorid im wesentlichen ungelöst blieb, während das Hydrochlorid des 1-Amino-propanols-(2) in Lösung ging. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wurde in wenig Wasser gelöst, mit festem Ätzkali gesättigt und dann mit Äther in raschem Tempo extrahiert. Der Extrakt wurde bei 12 mm im Röhrchen destilliert, wobei eine geringe Fraktion bei 100 bis 110° (Luftbad) überging. Diese Flüssigkeit wurde in Pyridin mit Benzoylchlorid benzoyliert. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther gelöst, mit 2%iger Salzsäure und dann mit 5%iger $KHCO_3$-Lösung ausgeschüttelt und im Kugelrohr bei 1 mm fraktioniert. Nach Abtrennung eines öligen Vorlaufes ging bei 160 bis 170° eine Fraktion über, die nach dem Kratzen bzw. Impfen mit einer Spur des Dibenzoates des 1-Amino-propanols-(2) sehr bald durchkristallisierte. Nach dem Umlösen aus Äther lag der Schmp. bei 104 bis 105°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Dibenzoat des synthetischen Amins zeigte keine Depression.

Benzoylverbindungen des 1-Amino-propanols-(2) sind in der Literatur bereits beschrieben. So erhielt *E. Peeters*[11] bei der Benzoylierung dieses Aminoalkohols nach *Schotten-Baumann* ein bei 87° schmelzendes „Di-

[11] Rec. Trav. chim. Pays-Bas **20**, 264 (1901).

benzoat", dessen Analysenzahlen von den berechneten Werten stark abwichen. Ein von *P. Hirsch*[12] dargestelltes Monobenzoat, dessen Analysenzahlen besser stimmen, schmilzt nach seinen Angaben bei 92 bis 93°. Wir haben synthetisch dargestelltes 1-Amino-propanol-(2) zunächst nach *Schotten-Baumann* benzoyliert, wobei ein Gemisch von Mono- und Dibenzoat erhalten wurde. Führte man hingegen die Benzoylierung mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin durch, so tritt das bei 105 bis 106° schmelzende Dibenzoat in reiner Form auf.

$C_{17}H_{17}O_3N$ Ber. C 72,07, H 6,05, Gef. C 71,87, H 5,95.

Spaltung der Äthyl-isopropyl-äther-α,β'-dicarbonsäure mit Bromwasserstoff.

0,25 g der Dicarbonsäure, die aus dem bei 23 bis 24° schmelzenden dimeren Crotonaldehyd gewonnen worden war, wurden in einem U-Rohr auf Glaswolle gut verteilt und bei 70 bis 80° mit gasförmigem Bromwasserstoff behandelt. Das entstandene bräunlich ölige Produkt wurde mit Äther aufgenommen und bei 1 mm destilliert. Bei 80 bis 90° (Luftbad) wurden 0,064 g des Reaktionsproduktes erhalten. Es wurde in wenig Petroläther gelöst und durch Kühlung auf —30° zur Kristallabscheidung gebracht. Die petrolätherische Mutterlauge wurde abgegossen. Dieser Vorgang wurde fünfmal wiederholt und die erhaltene Kristallmasse bei 1 mm destilliert. Das übergegangene Öl kristallisierte beim Abkühlen und schmolz bei 16 bis 17°. Diese Verbindung stellte β-Brombuttersäure vor und gab im Gemisch mit einer synthetischen Verbindung der gleichen Struktur keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

$C_4H_7O_2Br$ Ber. C 28,76, H 4,23, Gef. C 29,02, H 4,37.

Die petrolätherischen Mutterlaugen dreier Ansätze wurden nach der Entfernung des Petroläthers bei 1 mm destilliert. 0,193 g des Destillates wurden mit 0,269 g Anilin $3^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Hinzufügen eines Gemisches von 0,14 ccm konz. Salzsäure und 4 ccm Wasser wurde mit Äther ausgeschüttelt. Die beim Verdampfen des Äthers verbleibende Verbindung wurde bei 0,01 mm destilliert. Das bei 150 bis 160° übergehende Produkt gab beim Umlösen aus wenig Wasser Kristalle, die bei 160 bis 161° schmolzen und im Gemisch mit synthetischer α-Anilino-propion-säure keine Depression des Schmelzpunktes zeigten.

$C_9H_{11}O_2N$ Ber. C 65,44, H 6,71, Gef. C 65,42, H 6,59.

0,333 g eines Bromfettsäuregemisches weiterer Spaltungsreaktionen mit HBr wurden mit 0,845 g Anilin $4^1/_2$ Stunden auf 180 bis 190° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung

[12] Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 970 (1890).

mit Wasser ausgezogen, abgetrennt, der Äther verdampft und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Zunächst ging als Vorlauf das überschüssige Anilin über, sodann destillierte bei 160 bis 180° das Reaktionsprodukt. Das gelbliche Öl wurde mit Wasser ausgekocht, die Lösung filtriert und erkalten gelassen. Nach dem Impfen mit α-Anilino-propionsäureanilid schieden sich Kristalle aus, die abgesaugt und neuerlich im Hochvakuum destilliert wurden. Das Destillat lösten wir aus siedendem Wasser, sodann aus Äther-Petroläther um. Der Schmelzpunkt lag nunmehr bei 126°. Im Gemisch mit der synthetischen Verbindung erfolgte keine Schmelzpunktsdepression.

$C_{15}H_{16}ON_2$ Ber. C 74,97, H 6,71, Gef. C 75,01, H 6,57.

cis-Form des dimeren Crotonaldehyds.

6,4 g des bei 235 bis 236° schmelzenden Semicarbazons wurden in sechs Portionen in je 200 ccm 2%iger wäßriger Salzsäure eingetragen und am absteigenden Kühler destilliert, bis 200 ccm Destillat übergetrieben worden waren. Die Flüssigkeitsmenge im Zersetzungskolben wurde durch Hinzutropfenlassen von Wasser konstant gehalten. Die Destillate wurden vereinigt, mit NaCl gesättigt und zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wurde vorsichtig abgedampft und der Rückstand im Kugelrohr bei 10 mm und 80° (Luftbad) destilliert. Die Ausbeute an der cis-Form des dimeren Crotonaldehyds betrug 3,99 g, d. s. 88% der Theorie. Zur Analyse dieses ziemlich leicht oxydierbaren Aldehyds wurde er mit Äther aufgenommen, mit 2%igem $NaHCO_3$ ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit NaCl getrocknet, der Äther im Vakuum entfernt und der isomere dimere Crotonaldehyd mittels eines *Vigreux*schen Siedeaufsatzes fraktioniert. Der Siedepunkt lag bei 10 mm bei 79°, $n_D^{20} = 1{,}4810$, $n_D^{25} = 1{,}4787$. Der Schmelzpunkt lag bei —21 bis —19°.

$C_8H_{12}O_2$ Ber. C 68,54, H 8,63, Gef. C 68,60, H 8,50.

Derivate der cis-Form des dimeren Crotonaldehyds.

Semicarbazon: 0,11 g der cis-Form des dimeren Crotonaldehyds wurden in wenig Methylalkohol gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 0,10 g Semicarbazid-hydrochlorid und 0,12 g Natriumacetat in 2 ccm Wasser versetzt. Nach zweimaligem Umlösen aus Äthylalkohol schmolz das Semicarbazon bei 235 bis 236°. Über die Analyse dieser Verbindung ist schon berichtet worden.

Oxim: 0,035 g Aldehyd in 1 ccm Methanol wurden mit einer Lösung von 0,02 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 0,015 g Natriumacetat in wenig Wasser versetzt. Es schied sich ein Öl ab, das beim Kratzen rasch kristallisierte. Nach mehrmaligem Umlösen aus Methylalkohol-Wasser

lag der Schmelzpunkt des Oxims bei 100°. Im Gemisch mit dem Oxim des Aldehyds vom Schmp. 23 bis 24° Depression des Schmelzpunktes.

$C_8H_{13}O_2N$ Ber. C 61,91, H 8,43, Gef. C 61,95, H 8,27.

Phenylhydrazon: 0,43 g Aldehyd in wenig Methanol wurden mit einer wäßrigen Lösung von 0,486 g Phenylhydrazin-hydrochlorid und 0,46 g Natriumacetat versetzt. Das sich ausscheidende Öl kristallisierte rasch. Nach mehrmaligem Umlösen aus Petroläther schmolz das Phenylhydrazon bei 113 bis 114°.

$C_{14}H_{18}ON_2$ Ber. C 73,01, H 7,88, Gef. C 73,32, H 7,79.

p-Nitrophenylhydrazon: 0,43 g Aldehyd wurden in methylalkoholischer Lösung mit 0,52 g p-Nitrophenylhydrazin umgesetzt. Nach mehrstündigem Stehenlassen wurde die Lösung im Exsikkator über Blaugel eingeengt und vorsichtig mit Wasser versetzt. Beim Kratzen erfolgte rasch Kristallisation. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser lag der Schmelzpunkt des orangefarbigen p-Nitrophenylhydrazons bei 170 bis 171°. Schmelzpunkt-Depression im Gemisch mit dem p-Nitrophenylhydrazon des Aldehyds vom Schmp. 23 bis 24°.

$C_{14}H_{17}O_3N_3$ Ber. C 61,07, H 6,22, Gef. C 61,32, H 6,45.

Oxydation der cis-Form des dimeren Crotonaldehyds.

3,28 g dieses Aldehyds wurden in 100 ccm Wasser suspendiert und mit 2%iger $KMnO_4$-Lösung unter ständigem Rühren oxydiert. Nach dem Hinzufügen von 700 ccm der Permanganatlösung (ber. 5 O-Atome 615 ccm) blieb die Rosafärbung bestehen. Der ausgeschiedene Braunstein wurde durch SO_2-Wasser in Lösung gebracht, 3,5 ccm konz. Salzsäure zugesetzt und die Lösung im Vakuum auf zirka 250 ccm eingeengt. Hierauf wurde mit Äther extrahiert. Die Rohausbeute der erhaltenen Äthersäure war 2,237 g. Eine kleine Menge wurde bei 0,01 mm und 160° (Luftbad) destilliert, wobei die Säure ohne wesentliche Zersetzung als fast farbloses Öl überging.

$C_7H_{12}O_5$ Ber. C 47,72, H 6,88, Gef. C 47,08, H 6,71.

Dimethylester der Dicarbonsäure: 2 g der rohen Äthersäure wurden mit überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung methyliert. Nach mehrstündigem Stehenlassen wurde einmal mit 5%iger K_2CO_3-Lösung ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit NaCl getrocknet und der nach dem Vertreiben des Äthers verbleibende Methylester destilliert. Bei 10 mm und 109 bis 110° ging der Ester über. $n_D^{20} = 1{,}4255$. Die Ausbeute war 1,7 g.

$C_9H_{16}O_5$ Ber. C 52,93, H 7,90, CH_3O 30,30,
Gef. C 52,37, H 7,84, CH_3O 29,86.

Diamid der Dicarbonsäure: 1,7 g des Esters wurden mit der vierfachen Menge flüssigen Ammoniaks 14 Tage im Einschlußrohr reagieren gelassen. Sodann wurde das Rohr geöffnet, NH_3 vertrieben und der ölige Rückstand mit Äther verrieben. Es erfolgte rasch Kristallisation. Zur Reinigung wurde mit Äther ausgekocht und hierauf aus Methanol-Äther umgelöst. Der Schmelzpunkt des reinen Diamids lag bei 153 bis 154°.

$C_7H_{14}O_3N_2$ Ber. C 48,26, H 8,10, Gef. C 48,30, H 7,86.

Hofmannscher Abbau des Diamids der Dicarbonsäure: 0,3449 g Diamid wurden in 16,5 ccm einer wäßrigen Ätzbarytlösung [1 ccm enthielt 0,0203 g $Ba(OH)_2$] gelöst und mit 0,21 ccm Brom versetzt. Nach Zugabe von 30 ccm Wasser wurde die Lösung 10 Minuten bei 16° gehalten. Nach dem Hinzufügen von 66 ccm der $Ba(OH)_2$-Lösung wurde am Rückflußkühler auf dem siedenden Wasserbade 5 Stunden erhitzt. Unter Verwendung der früher beschriebenen Versuchsanordnung erhielten wir 0,095 g p-Nitrophenylhydrazon des Acetaldehyds und 0,044 g Benzamid, die durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert wurden.

Spaltung der Äthersäure mit HBr: 0,30 g wurden im Bombenrohr mit 3 ccm wäßriger 66%iger HBr versetzt und bei —20° mit HBr-Gas gesättigt. Das zugeschmolzene Rohr wurde $1^1/_2$ Stunden auf 80° erhitzt. Durch Ausschütteln des Reaktionsproduktes mit Äther und Vakuumdestillation wurden 0,328 g der Bromsäuren erhalten. Durch Abkühlen der Lösung in Petroläther auf —30° und Kratzen wurden Kristalle gewonnen, die nach mehrmaligem Umlösen und Vakuumdestillation bei 16 bis 17° schmolzen und nach dem Mischschmelzpunkt mit β-Brombuttersäure ident waren.

Die Struktur amorpher Festkörper.

(Zur Untersuchung von *S. Geiling* und *R. Glocker* „Die Atomanordnung im Aluminiumhydroxydgelen".[1])

Von

O. Kratky.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 25. Febr. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 7. März 1946.)

Durch die Untersuchungen von *Zernike* und *Prins*[2] sowie *Debye* und *Menke*[3] ist der Weg gewiesen worden, wie man aus dem Röntgenbeugungsbild eine Abstandsstatistik der Atome eines amorphen Körpers (Flüssigkeit oder amorpher Festkörper) erhalten kann. Die in Abb. 1 a dargestellte, einer Arbeit von *Debye* und *Menke*[3] entnommene Abstandsstatistik für flüssiges Quecksilber bedeutet das Folgende. Man verlegt den Ursprung eines Koordinatensystems in den Mittelpunkt eines Atoms und registriert die Abstände, welche die Mittelpunkte der umgebenden Atome von diesem Ursprung haben. Die Registrierung wird über längere Zeit erstreckt, so daß eine Statistik aller in der Flüssigkeit vorkommenden Abstände von Atommittelpunkten untereinander erhalten wird. In Abb. 1 a sind nun gegen diese Abstände die zugehörigen „Häufigkeiten" aufgetragen. Sie sind einfach definiert als die Wahrscheinlichkeit, bei den betreffenden Abständen vom Mittelpunkt eines Atoms in der Volumseinheit den Mittelpunkt eines anderen Atoms anzutreffen. Einheit ist dabei die Wahrscheinlichkeit in großer Entfernung vom Ursprung. Die Lage des ersten Maximums dieser Kurve gibt die mittlere Entfernung der Nachbarn der ersten Sphäre an. Die Abstandsstatistik zeigt aber auch bei größeren Entfernungen Maxima und Minima, was auf das Vorliegen einer „quasi kristallinen" Struktur zurückzuführen ist. Diese kommt dadurch zu-

[1] Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49**, 269 (1943).

[2] *F. Zernike* und *J. A. Prins*, Physik. Z. **33**, 593 (1932); *J. A. Prins*, Z. Physik **56**, 617 (1929).

[3] *P. Debye* und *H. Menke*, Physik. Z. **31**, 797 (1930); Ergebn. techn. Röntgenkunde **2**, 1 (1931); *H. Menke*, Physik. Z. **33**, 593 (1932).

stande, daß eine ziemlich dichte Packung vorliegt und für die Anordnung vor allem die Raumerfüllung maßgebend ist. *Debye* gibt zur Veranschaulichung folgenden Versuch an: man füllt eine Schachtel in einfacher Lage ziemlich dicht mit Kugeln aus, bezeichnet zwei der Kugeln, mißt deren Abstand, schüttelt, mißt wieder den Abstand und so fort. Die auf Grund sehr zahlreicher solcher Messungen sich ergebende Abstandsstatistik hat eine sehr ähnliche Form wie die Kurve in Abb. 1a, woraus erhellt, daß das Typische an dieser Kurve durch die verhältnismäßig dichte Packung und damit die „quasi kristalline" Anordnung erklärt werden kann.

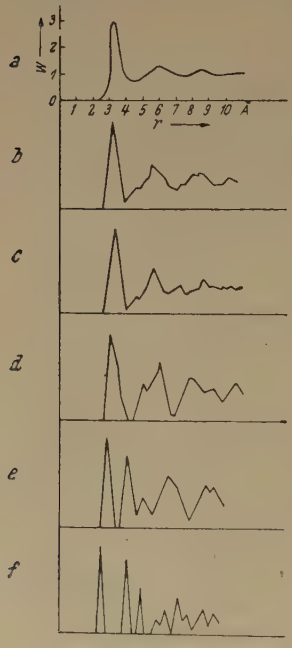


Abb. 1. a) Abstandstatistik in flüssigem Quecksilber nach *Debye* und *Menke*. — Die weiteren Kurven sind theoretisch unter Zugrundelegung der folgenden Kugelpackungen berechnet: b) hexagonal dichteste, c) kubisch dichteste, d) kubisch raumzentrierte, e) einfach kubische, f) tetraedrische.

Es ist richtig, wenn *Debye* und andere Autoren betonen, daß diese Kurve erschöpfend über die Abstände in der Flüssigkeit Auskunft gibt; es ist aber ebenso sicher, daß man mit der Kurve noch kein genaues Modell für die Flüssigkeit gewonnen hat, denn das Ziel der Strukturermittlung einer Flüssigkeit ist erst erreicht, wenn man ein räumliches Modell in solcher Weise angeben kann, daß es seinerseits eine quantitative Ableitung der Abstandstatistik, eventuell unter Zuhilfenahme eines experimentellen Parameters, ermöglicht.

Der Verfasser hat nun im Jahre 1933 eine derartige Deutung der *Debye-Menke*schen Kurve in Abb. 1a versucht,[4] indem er das folgende Postulat für das Zustandekommen von Strukturen einatomiger Flüssigkeiten voranstellte: man geht von einer hochsymmetrischen Kugelpackung aus (hexagonal dichteste, kubisch dichteste, kubisch raumzentrierte, einfach kubische oder tetraedrische) und führt nun eine „*Verwacklung*" des Kristallgitters in der Weise durch, daß man jedem Atom *relativ zu seinen Nachbarn* eine Verschiebung in willkürlicher Richtung und von bestimmter mittlerer Größe erteilt.

Es sei auf den in diesem Postulat enthaltenen grundsätzlichen Unterschied gegenüber der durch ein Schwingen von Kristallgitterbausteinen bedingten Verwacklung hingewiesen. Beim Kristall erfahren die Gitterbausteine durch die Wärmeschwingungen wohl auch eine Verrückung.

[4] *O. Kratky*, Physik. Z. **34**, 482 (1933).

Diese erfolgt aber relativ zu den Ruhelagen und diese Ruhelagen bilden unter sich ein exaktes Kristallgitter. Das bedeutet: wenn wir die längs einer Gittergeraden angeordneten Teilchen betrachten und nach der relativen Gesamtverschiebung zweier Atome fragen, so kann diese höchstens die doppelte Schwingungsamplitude der beiden Teilchen betragen, das heißt, die relative Verschiebung zweier sehr entfernter Atome ist von der gleichen Größenordnung wie die relative Verschiebung zweier einander sehr naher Teilchen.

Vollkommen anders ist das nach dem gegebenen Postulat bei der Flüssigkeit. Wir betrachten wieder einige Atome, die zunächst in ihren durch das ideale Kristallgitter gegebenen Ruhelagen M_1, M_2, M_3 sitzen mögen (Abb. 2). Der Ursprung des Koordinatensystems, von dem aus die Lagen der Atome beschrieben werden sollen, liege im Mittelpunkt des Atoms 1. Das Atom 2 soll nun relativ zu seinen Nachbarn, also auch relativ zu Atom 1, um einen bestimmten mittleren Betrag verschoben werden, was durch den Vektor $\mathfrak{v}_1$ angedeutet sei. Solange das Atom 3 relativ zum Atom 2 keine Verschiebung seiner Lage erfährt, muß es die durch den Vektor $\mathfrak{v}_1$ gegebene Bewegung mitmachen, also in gleicher Richtung und um den gleichen Betrag verschoben werden. Erfolgt nun eine Verschiebung des Atoms 3 relativ zu seinen Nachbarn, also auch relativ zum Atom 2, so kommt noch ein zweiter Verschiebungsvektor $\mathfrak{v}_2$ von gleicher mittlerer Größe hinzu und die resultierende Verschiebung des Atoms 3 relativ zum Atom 1 ist dann durch den Summenvektor $\mathfrak{v}_3$ gegeben. Bei Fortsetzung dieser Überlegung ergibt sich, daß das $(n+1)^{\text{te}}$ Atom in bezug auf ein im Atom 1 festes Koordinatensystem eine Verschiebung erfährt, die sich aus n Einzelverschiebungen vektoriell zusammensetzt. Die Bewegung des $(n+1)^{\text{ten}}$ Atoms aus seiner Ruhelage zu seiner Lage bei mittlerer Verschiebung ergibt sich also nach den gleichen Prinzipien wie man den Abstand eines eine regellose Zickzackbahn beschreibenden Teilchens von seinem Ausgangspunkt berechnet. Bekanntlich ist in diesem Falle die Wurzel aus dem mittleren Abstandsquadrat $\sqrt{\overline{x^2}}$ gegeben durch das Produkt aus der Größe a des einzelnen Schrittes und der Wurzel aus der Zahl n der Schritte:

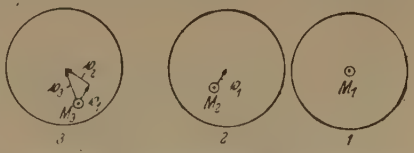


Abb. 2. Zur Verwacklung der Atome relativ zu ihren Nachbarn.

$$\sqrt{\overline{x^2}} = a\sqrt{n}\,.$$

In der erwähnten Arbeit des Verfassers[4] wurde nun in dieser Weise eine Verwacklung der angeführten fünf Kugelpackungen durchgeführt. Die Streuung des jeweiligen „Atoms 2" um seine Ruhelage kann, wie

dort gezeigt wurde, aus der Form des ersten Maximums der experimentellen Abstandstatistik entnommen werden und auf diese Streuung wird die angegebene Betrachtung angewendet. Wenn es nicht auf große Genauigkeit ankommt, kann man sich damit begnügen, die Streuung des Atoms 2 durch ein gleichschenkeliges Dreieck darzustellen, d. h. eine lineare Abnahme der Verweilswahrscheinlichkeit mit der Entfernung aus der Ruhelage annehmen. Die Verwacklung einer Kugelpackung geht in diesem vereinfachten Fall folgendermaßen vor sich. Man bestimmt zunächst die Größe der Abstände, die in der nicht verwackelten Packung vorkommen. Abb. 3 zeigt das Ergebnis für die hexagonale dichteste Packung. Die Abszissen r der eingezeichneten Ordinaten stellen die Radien der aufeinanderfolgenden Schalen dar, gemessen mit dem Radius der ersten Schale, die Längen der Ordinaten die Anzahl z der Kugeln in einer Schale. Jede dieser Ordinatenhöhen ist, um auf die Häufigkeit in der Volumseinheit zu kommen, durch r^2, das Quadrat des Abstandes vom Ursprung zu dividieren und für jede der so erhaltenen Ordinaten ist nun ein Dreieck zu setzen. Seine Mittellinie fällt mit der Ordinate zusammen, seine Fläche ist proportional der Ordinatenhöhe, seine Breite proportional der Wurzel aus dem Abstand vom Zentrum. Die Superposition aller dieser Dreiecke liefert dann eine theoretische Abstandsstatistik. Wenn eine so erhaltene Kurve mit der experimentellen Abstandsstatistik übereinstimmt, so bedeutet das also erstens, daß der der Verwacklung zugrunde liegende Gittertyp realisiert ist und zweitens das Postulat von der Verwacklung relativ zu den Nachbarn tatsächlich erfüllt ist.

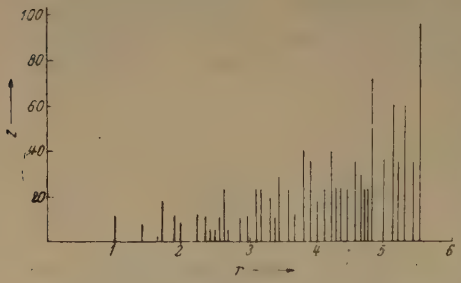


Abb. 3. Abstandstatistik bei hexagonal dichtester Packung.

Abb. 1 b bis f (entnommen aus der gleichen Arbeit des Verfassers[1]) zeigt das Ergebnis der Verwacklung für die fünf hochsymmetrischen Kugelpackungen. Die resultierenden Kurvenformen sind so verschieden, daß eine Unterscheidung der Gittertypen sehr wohl möglich ist. Im Falle des flüssigen Quecksilbers hatte die hexagonal dichteste Packung am besten zur experimentellen Kurve gepaßt, weshalb angenommen wurde, daß dort vorwiegend dieser Packungstyp vorliegt. Für gewisse kleine Unstimmigkeiten sind vermutlich Mängel in den Experimenten verantwortlich zu machen.

Die Forscher, die Abstandstatistiken an Flüssigkeiten nach dem von *Zernike*, *Prins* und *Debye* gegebenen Weg ausgerechnet haben,

begnügten sich mit der Wiedergabe der Abstandstatistiken, ohne eine modellmäßige Deutung zu versuchen. Es wurde höchstens aus dem Abstand des ersten Maximums von der Mitte die Koordinationszahl berechnet.

In einer kürzlich erschienenen interessanten Arbeit haben *Geiling* und *Glocker*[1] Abstandstatistiken von Aluminiumhydroxydgelen mitgeteilt. Wenn auch die Voraussetzungen für die Anwendung der Berechnungsweise von *Zernike-Prins* bzw. *Debye-Menke* nicht streng er-

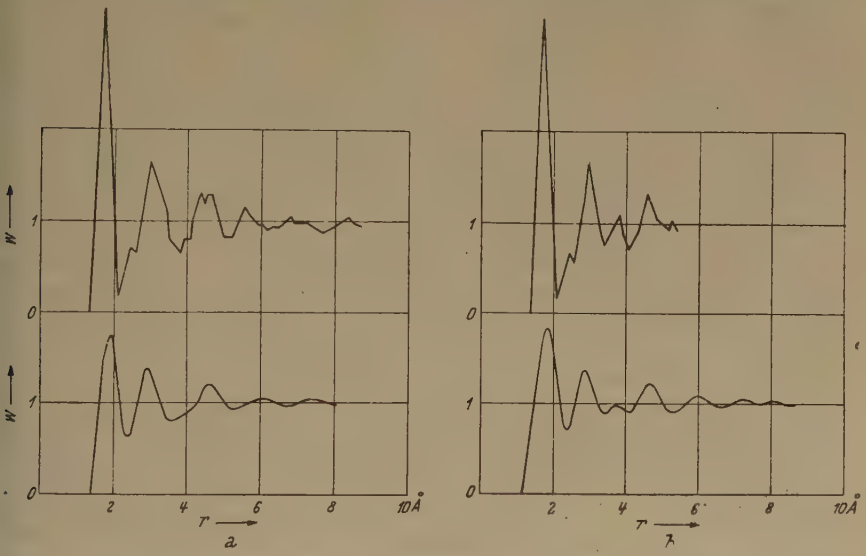


Abb. 4. Untere Kurven: Experimentelle Abstandsstatistik nach *Geiling* und *Glocker* in Aluminiumhydroxydgelen, und zwar a) α-Gel II u. b) α-Gel I gepreßt. — Obere Kurven: Theoretische Abstandsstatistiken a) für hexagonal dichteste und b) für kubisch dichteste Packung, beide entnommen aus Abb. 1 und damit der Untersuchung von 1933[4].

füllt sind (es handelt sich nicht um einatomige Systeme), so werden die mitgeteilten Kurven wegen des nicht so sehr stark verschiedenen Streuvermögens der Aluminium- und Sauerstoffatome doch recht weitgehend einer Statistik aller zwischen den Atommittelpunkten vorkommenden Abstände ohne Unterscheidung der Atomsorte entsprechen und es schien nun reizvoll nachzusehen, ob sich diese Statistiken in die vom Verfasser vorausberechneten Kurventypen einfügen. Schon bei grober Betrachtung erkennt man, daß die *Geiling-Glocker*sche Kurve in Abb. 4a (unten) einen sehr ähnlichen Verlauf zeigt wie die theoretische Kurve für hexagonal dichteste Packung in Abb. 4a (oben), während die *Geiling-Glocker*sche Kurve in Abb. 4b (unten) der Kurve für kubisch dichteste Packung in Abb. 4b (oben) entspricht. Die theoretischen Kurven entstammen der Abb. 1 und damit der Arbeit des Verfassers aus dem Jahre

1933. Sie sind lediglich im Abszissen- und Ordinatenmaßstab den *Geiling-Glocker*schen Kurven angepaßt.

Um nun die Prüfung noch etwas schärfer zu gestalten, wurden die theoretischen Kurven neu berechnet, wobei die Streuung in der ersten Sphäre (Breite des ersten Maximums) aus dem Experiment, das heißt den von *Geiling* und *Glocker* angegebenen Kurven entnommen wurde. Wie die Gegenüberstellung in Abb. 5 zeigt, kann nunmehr die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und berechneten Kurven

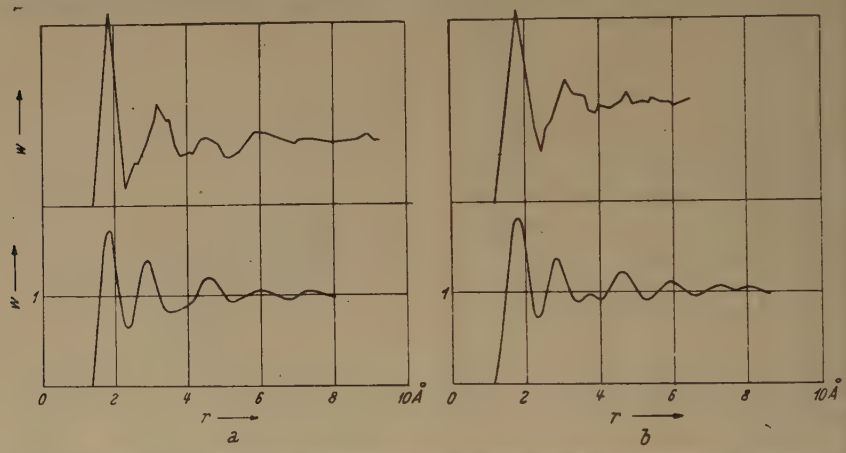


Abb. 5. Untere Kurven: Experimentelle Abstandsstatistik nach *Geiling* und *Glocker* in Aluminiumhydroxydgelen, und zwar a) α-Gel II und b) α-Gel I gepreßt. Obere Kurven: Theoretische Abstandsstatistiken a) für hexagonal dichteste und b) für kubisch dichteste Packung, beide neu berechnet, unter Zugrundelegung der aus den experimentellen Statistiken entnommenen Breiten des ersten Maximums.

als recht gut gelten. Man sieht insbesondere, daß jetzt auch die Verhältnisse der zu den Maxima und Minima gehörenden Ordinationswerte ziemlich gut herauskommen.

Die Bedeutung einer solchen Verifizierung der theoretischen Kurven scheint uns, wie noch einmal hervorgehoben sei, in dem damit erbrachten Nachweis zu liegen, daß man zu einer richtigen Lagenstatistik in der Flüssigkeit kommt, wenn man die Verwacklung jedes Atoms relativ zu seinen Nachbarn und nicht, wie es dem wärmeschwingenden Kristall entspricht, relativ zu festen Gitterlagen durchführt. Während also die Gittergerade im Kristall immer eine Gerade bleibt aus der sich die Atome im allgemeinen nicht um mehr als die Schwingungsamplitude herausbewegen, ist in der Flüssigkeit aus der „Gittergeraden" eine irgendwie verkrümmte Linie geworden, ohne daß deshalb die Schwingungsamplitude des einzelnen Atoms wesentlich größer zu sein braucht als im Kristall. In der Flüssigkeit orientieren sich die Teilchen nur relativ zu ihren

Nachbarn, weshalb sich die Orientierungsfehler beim Fortschreiten in einer Reihe addieren. Beim Kristall hingegen ist eine durchgehende Richtlinie vorgegeben, an die die Atome bis auf die kleinen Schwingungsamplituden gebunden sind. Die Frage, ob es demnach einen kontinuierlichen Übergang zwischen Kristall und Flüssigkeit gibt, ist zu verneinen, denn, wenn in der Flüssigkeit die Verwacklung relativ zu den Nachbarn auch nur gering ist (dichte Packung kugelförmiger Atome, tiefe Temperatur), so wird beim Durchschreiten einer genügend langen Reihe die Addition der kleinen Abweichungen von der idealen Lage doch dazu führen, daß die „Gittergeraden" verbogen sind. Mit der Güte der Packung kann sich höchstens der mittlere Krümmungsradius ändern. — Es scheint, daß diese Auffassung erstmals in der genannten Arbeit aus dem Jahre 1933 mit Klarheit ausgesprochen und verifiziert wurde.

Im einzelnen Fall hat man dann durch den Vergleich der experimentellen mit den theoretischen Kurven die Frage der Existenz eines vorgegebenen Gittertyps zu prüfen. Insofern ist die Anwendung dieser Vorstellung nicht nur für das grundsätzliche Problem vom Bau der Flüssigkeiten von Bedeutung, sondern auch für die spezielle Frage der Anordnung im Einzelfall. Die z. B. in der vorliegenden Untersuchung gewonnene Erkenntnis einer hexagonal- bzw. kubisch-dichtesten Anordnung, welche jedenfalls die Elektronenverteilung und wohl auch recht genähert die Atomanordnung (Aluminium- und Sauerstoffatome) in den beiden Aluminiumhydroxydgelen betrifft, wird für die Weiterführung der Strukturdiskussion, wie sie *Geiling* und *Glocker* in Angriff genommen haben, von Bedeutung sein.

Zusammenfassung.

Zernike und *Prins* sowie *Debye* und *Menke* haben gezeigt, wie man aus dem Röntgenbeugungsbild eines einatomigen amorphen Körpers (Flüssigkeit oder amorpher Festkörper) eine Abstandsstatistik der Atome erhalten kann. In einer Untersuchung des Verfassers aus dem Jahre 1933 wurde eine modellmäßige Deutung der *Debye-Menke*schen Abstandsstatistik für flüssiges Quecksilber unter Zugrundelegung eines Postulates gegeben, wonach die Atomanordnung in der Flüssigkeit aus der eines Kristallgitters in der Weise hergeleitet werden kann, daß man jedem Atom relativ zu seinen Nachbarn eine Verschiebung von bestimmter mittlerer Größe erteilt. Dadurch werden Gittergeraden zu irgendwie verkrümmten Linien, zum Unterschied vom wärmeschwingenden Kristall, wo die Teilchen relativ zu den untereinander ein exaktes Kristallgitter bildenden Ruhelagen schwingen. Die relative Verschiebung zweier Teilchen wächst so in der Flüssigkeit mit der Entfernung, während sie im Kristall über die doppelte Schwingungsamplitude nicht hinausgeht.

Abstandsstatistiken, die neuerdings von *Geiling* und *Glocker* für zwei Typen von Aluminiumhydroxydgelen aufgestellt wurden, konnten in analoger Weise als verwackelte, hexagonal dichteste und kubisch dichteste Packung gedeutet werden. Es ist damit das Zutreffen des eingangs gegebenen Postulates über das Wesen der „quasi kristallinen" Flüssigkeitsstruktur neuerlich unter Beweis gestellt und zugleich ein Weg gewiesen, den speziellen, einer einfachen Flüssigkeit bzw. einem einfachen amorphen Körper zugrunde liegenden „Gittertypus" aufzuklären.

Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica.

II. Mitteilung: Hemmungswirkungen verschiedener Antibiotica auf die Wasserstoffperoxydzersetzung durch Blutkatalase.

Von

O. Hoffmann-Ostenhof und **E. Biach.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 28. Febr. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 7. März 1946.)

Wie in der ersten Mitteilung dieser Reihe[1] ausgeführt wurde, haben wir uns die Aufgabe gestellt, den Einfluß verschiedener Antibiotica auf einige Fermentsysteme zu prüfen, in der Hoffnung, auf diese Weise Aufklärung über den Mechanismus der Hemmung des Bakterienwachstums durch diese Stoffe zu erhalten.

Als zweites zu untersuchende Fermentsystem wählten wir die Wasserstoffperoxydzersetzung durch Katalase. Die Gründe, warum wir gerade dieses System für unsere Versuche aussuchten, sind die folgenden: Viele Bakterien, darunter fast alle pathogenen Aerobier, sowie auch der gewöhnlich zur Austestung der bakteriostatischen Wirksamkeit verwendete Staphylococcus aureus produzieren Katalase. Anderseits kommt dem p-Benzochinon, also dem Grundkörper der Antibiotica aus der Chinonreihe, welcher selbst auch eine allerdings geringe bakteriostatische Wirkung aufweist, eine deutliche Hemmwirkung gegenüber der Katalaseaktivität zu, worüber *A. Alexejew* und *K. Russinowa*[2], deren Arbeit uns leider nur im Zentralblattauszug vorlag, schon seinerzeit berichtet haben. Schließlich haben *A. Locke, E. R. Main* und *R. R. Mellon*[3] eine spezifische Hemmwirkung des Sulfanilamids und seiner Derivate auf die Katalaseaktivität beobachtet. Nach den Untersuchungen von *G. Carrara*

[1] *O. Hoffmann-Ostenhof* und *W. H. Lee*, diese Z. **76**, 180 (1946).

[2] Bull. Inst. Rech. biol. Perm. **6**, 425 (1928); Chem. Zbl. **1929 II**, 2055.

[3] Science (New York) **88**, 620 (1938).

und *F. M. Chiancone*[4], welche einen eventuellen Antagonismus zwischen den Sulfanilamiden und der p-Aminobenzoesäure auch gegenüber der Katalase nachzuweisen versuchten, ist die p-Aminobenzoesäure entgegen den Erwartungen nicht in der Lage, die Katalasehemmung durch Sulfanilamide zu verhindern.

Für unsere Arbeiten verwendeten wir ebenso wie *Alexejew* und *Russinowa* ein Katalasepräparat aus menschlichem Blut. Wir sind uns dessen bewußt, daß die kristallisierte Katalase nach *Sumner* und *Dounce* besser reproduzierbare Ergebnisse erbracht hätte, aus welchen man auch genauere Angaben über die Kinetik des Hemmprozesses hätte machen können; anderseits stand uns, durch die derzeitigen Verhältnisse bedingt, die zur Herstellung kristallisierter Katalase notwendige Menge Rinderleber nicht zur Verfügung. Außerdem erscheint es nach den Angaben aller Autoren als fast sicher, daß alle Katalasen, seien sie nun tierischer, pflanzlicher oder bakterieller Herkunft, in chemischer Hinsicht sehr ähnlich aufgebaut sind, so daß wohl kein ernster Anstoß daran genommen werden kann, Blutkatalase als Modellsubstanz für Katalasen bakteriellen Ursprungs zu verwenden.

Bei unseren Hemmungsversuchen mit der Katalse fanden wir, daß, ähnlich wie bei den vorhergegangenen Versuchen mit der Urease, die Hemmung der Katalaseaktivität durch unsere Antibiotica mit der antibakteriellen Wirksamkeit dieser Substanz *nicht* parallel ging. Wir konnten dagegen im allgemeinen eine auffallende Übereinstimmung zu den bei den Versuchen mit der Urease gefundenen Hemmungswerten finden; diese stellt eigentlich ein recht überraschendes Ergebnis dar, wenn man die Verschiedenheit der Wirkmechanismen dieser beiden Enzyme, über welche ja immerhin schon recht bestimmte Vorstellungen bestehen[5], miteinander vergleicht. Allerdings scheint die Blutkatalase ein gegen Inhibitoren etwas empfindlicheres System darzustellen, denn wir konnten mit Stoffen, welche auf die Harnstoffzersetzung durch Urease keinerlei hemmende Wirkung entfalteten, bei der Wasserstoffperoxydzersetzung doch noch eine, wenn auch geringe, Hemmung erzielen.

Bei Vergleich der erhaltenen Werte (siehe Tabelle) mit den Ergebnissen der bakteriologischen Untersuchungen, welche von *A. E. Oxford*[6] und *E. F. Moeller*[7] an Kulturen von Staphylococcus aureus mit denselben Substanzen ausgeführt wurden, sind folgende Tatsachen bemerkenswert:

---

[4] Chim. e Ind. (Milano) **23**, 435 (1941); Chem. Zbl. **1942 II**, 67.

[5] Vgl. etwa: *D. Keilin* und *E. F. Hartree*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. B **124**, 397 (1938); *J. B. Summer* und *L. O. Poland*, Proc. Soc. exp. Biol. Med. **30**, 553 (1933) sowie *K. G. Stern* und *K. Salomon*, Enzymologia **2**, 96 (1937).

[6] Chem. Industry **61**, 189 (1942).

[7] Zitiert bei *K. Wallenfels*, Chemie **58**, 1 (1945).

Gerade die aktivst antibakteriellen Substanzen der Chinonreihe, wie das 4-Methoxytoluchinon, das 2,6-Dimethoxybenzochinon und das Methylnaphthazarin (2-Methyl-5,8-dioxy-1,4-naphthochinon) zeigten eine nur geringe Hemmwirkung auf die katalatische Wasserstoffperoxydzersetzung. (Diese drei Substanzen hatten auf die Harnstoffzersetzung durch Urease überhaupt keinen hemmenden Einfluß.) Auffallend stark war bei der Katalase, ähnlich wie bei der Urease, die hemmende Wirkung von p-Benzochinon und von 1,2-Naphthochinon, beides Substanzen, deren antibakteriellen Fähigkeiten vergleichsweise ziemlich gering sind. Auch die Halogenderivate des p-Benzochinons verhielten sich bei der Katalase ähnlich wie bei der Urease.

Tabelle 1. Hemmung der Blutkatalase durch Chinone und andere Antibiotica.

Substanz (Lösungsmittel)	Perzentuelle Hemmung der Wasserstoffperoxydzersetzung bei verschiedener molarer Konzentration des Hemmstoffs (Durchschnitt aus den nach 5, 10, 15 und 20 Minuten gemessenen Werten)			
	$1{,}67.10^{-4}$	$1{,}67.10^{-5}$	$1{,}67.10^{-6}$	$1{,}67.10^{-7}$
p-Benzochinon (Wasser)	29,1	15,3	3,0	1,3
Toluchinon (Wasser)	24,8	14,8	3,6	0,3
4-Methoxytoluchinon (Wasser)	1,8	0	—	—
2,5-Dimethoxychinon (Methanol)	—	10,1	0	—
2,6-Dimethoxychinon (Wasser)	11,6	6,3	2,1	0
2,6-Dichlorchinon (Wasser)	26,8	7,8	0	—
2,5-Dichlor-3,6-dioxychinon(Wasser)	0	—	—	—
Trichlormethylchinon (Äthanol)	—	3,9	—	—
1,2-Naphthochinon (Wasser)	33,8	25,9	18,8	4,9
1,4-Naphthochinon (Methanol)	19,9	9,6	4,7	0
Naphthazarin (Methanol)	23,9	15,4	0	—
Methylnaphthazarin (Methanol)	4,0	0	—	—
Penicillin (Wasser)	1,8	0	—	—
Patulin (Wasser)	0	—	—	—
Salicylsäure (Wasser)	2,8	—	—	—

Von den antibiotisch wirksamen Substanzen anderer Gruppen, die uns zur Verfügung standen, zeigte das Penicillin (verwendet wurde das Na-Salz, ein Produkt der Commercial Solvents Corp., welches wir über die Schweiz erhielten) auch in ziemlich hoher Konzentration nur eine ganz geringe Hemmwirkung, welche kaum die Versuchsfehlergrenze überschritt. Gegenüber der Harnstoffzersetzung durch Urease hat das Penicillin nach den Angaben von *J. C. Turner, F. K. Heath* und *B. Magasanik*[8] eine sehr deutliche Hemmwirkung, welche sogar nach einem Vorschlag der genannten Autoren dazu benützt werden soll, die Penicillin-

[8] Nature (London) **150**, 633 (1942).

konzentration in Blut und anderen Körperflüssigkeiten zu bestimmen. Ebenso ist eine Hemmwirkung der Katalaseaktivität durch Salicylsäure kaum wahrnehmbar, während letztere doch eine recht deutliche ureasehemmende Wirkung zeigt. Von den antibiotischen ungesättigten Lactonen stand uns wieder nur Patulin (Anhydro-3-oxymethylen-tetrahydropyron-2-carbonsäure) zur Verfügung; dieses hemmte die Katalaseaktivität ebensowenig wie seinerzeit die Ureasewirkung.

Über den Wirkmechanismus der Katalasehemmung durch Chinone haben wir einige Versuche angestellt; es ist uns aber noch nicht gelungen, in die Art des Eingreifens der Chinone in den enzymatischen Vorgang Einblick zu erhalten. Wir beabsichtigen unsere Untersuchungen darüber fortzusetzen und hoffen in Bälde darüber berichten zu können.

Herrn Prof. *L. Ebert* danken wir bestens für das unserer Arbeit entgegengebrachte fördernde Interesse. Die meisten erwähnten Chinonderivate wurden von Frl. *G. Reitmaier* dargestellt.

Experimenteller Teil.

Für alle Hemmungsversuche wurde ein Katalasepräparat aus dem Blut einer Versuchsperson benützt, welches wir herstellten, indem wir 0,02 ccm aus der Fingerbeere gewonnenes Blut mit 50 ccm destilliertem Wasser verdünnten. Zur genauen Einstellung der Wasserstoffionenkonzentration auf $p_H = 7$, bei welchem p_H alle Bestimmungen durchgeführt wurden, benützten wir eine $^1/_5$molare Phosphatpufferlösung nach *Soerensen*. Das Wasserstoffperoxyd in den Versuchsansätzen wurde jodometrisch mit $^1/_{100}$ n-Natriumthiosulfatlösung bestimmt, nachdem es sich gezeigt hatte, daß die für Blutkatalasebestimmungen gewöhnlich verwendete manganometrische Methode mit Kaliumpermanganat für unsere Versuche zu ungenau war, was auf die schwere Erkennbarkeit des Farbumschlags durch die Eigenfärbung der Lösungen zurückzuführen ist.

Ausführung der Bestimmung: Zu 10 ccm der oben beschriebenen Blutlösung werden 75 ccm Pufferlösung und 25 ccm Lösung des jeweilig untersuchten Hemmkörpers zugesetzt, wobei sämtliche Lösungen durch längeres Stehen im Thermostaten die Temperatur von 20° haben sollen. Zu dieser Mischung werden 40 ccm ebenfalls auf 20° temperierte $^1/_{40}$mol. H_2O_2-Lösung gegeben und die Mischung in den Thermostaten gestellt. Nach genau 5, 10, 15 und 20 Minuten nach der Zugabe des Wasserstoffperoxyds werden je 25 ccm der Lösung entnommen. Diese vier verschiedenen Proben werden mit je 3 ccm 10%iger Schwefelsäure, 10 ccm 10%iger Kaliumjodidlösung und einigen Tropfen einer gesättigten Lösung von Molybdänsäure versetzt. Dann wird auf die übliche Art mit $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung titriert.

Zur Bestimmung der perzentuellen Hemmung ist auch die Ermittlung des Anfangsgehaltes an Wasserstoffperoxyd, sowie die Verfolgung der ungehemmten Zersetzung des H_2O_2 durch das gleiche Blutkatalasepräparat erforderlich. Der Anfangswert wird bestimmt, indem eine gleichartige Versuchslösung, der aber statt den 10 ccm Blutlösung die gleiche Menge destillierten Wassers zugesetzt wurde, auf ihren Gehalt an Wasserstoffperoxyd untersucht. Zur Verfolgung der ohne Inhibitor verlaufenden Zersetzung des H_2O_2 wird die oben beschriebene Bestimmung mit einer Versuchslösung ausgeführt, die an Stelle der 25 ccm Lösung des Hemmkörpers 25 ccm des für den zu prüfenden Inhibitor verwendeten Lösungsmittels enthält.

Wir berechneten die perzentuelle Hemmung der Katalaseaktivität, die uns als die günstigste Maßzahl für Vergleiche erschien, nach folgender Formel:

$$P \cdot H \cdot = \frac{A - B}{A - C} \cdot 100$$

Hierbei bedeutet A den Anfangswert an H_2O_2, B die Menge von H_2O_2, welche nach einer bestimmten Zeit in der durch einen Hemmkörper beeinflußten Reaktionslösung noch vorhanden ist, und C die Menge H_2O_2, die nach derselben Zeit in einer ungehemmten, aber sonst gleichartigen Lösung noch vorhanden ist. An Stelle der H_2O_2-Menge kann man auch zweckmäßiger die jeweils verbrauchten Kubikzentimeter Thiosulfat in analoger Weise in die Formel einsetzen.

Für unsere Tabelle benützten wir die Durchschnittswerte aus den perzentuellen Hemmungen, die wir für vier verschiedene Zeiten (5, 10, 15 und 20 Minuten) in oben beschriebener Weise ermittelten.

Die Genauigkeit der Methode läßt leider bei geringen Hemmungen (unter 5%) etwas zu wünschen übrig, immerhin dürften aber die Werte doch eine gute Vergleichsbasis abgeben.

Zusammenfassung.

Es wurde die hemmende Wirkung verschiedener Antibiotica, hauptsächlich aus der Chinonreihe, auf die Wasserstoffperoxydspaltung durch Blutkatalase gemessen. Die Blutkatalase diente in diesem Falle als Modellsubstanz für Katalasen bakteriellen Ursprungs. Die Resultate ergaben, daß von den Chinonen gerade die antibiotisch stärkst wirksamen, wie das 4-Methoxytoluchinon und das Methylnaphthazarin, eine nur sehr geringe hemmende Wirkung gegenüber der Katalaseaktivität zeigten, während bakteriostatisch schwach wirksame Substanzen, wie das p-Benzochinon und das 1,2-Naphthochinon, die Katalasewirkung stark hemmten. Bei den Chinonen wurde eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit den Hemmungswerten, welche bei früheren Versuchen über die Hemmung

der Ureaseaktivität durch dieselben Substanzen erhalten wurden, festgestellt. Von den Antibiotica anderer chemischer Konstitution, die auch auf ihre antikatalatische Wirkung geprüft wurden, hatten das Na-Salz des Penicillins, das Patulin und die Salicylsäure in den geprüften Konzentrationen keine oder nur eine sehr geringe Hemmwirkung auf die Katalaseaktivität.

Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, daß es unwahrscheinlich ist, daß die antibakterielle Wirkung der untersuchten Substanzen auf ihrer katalasehemmenden Wirkung beruht.

Die Abhängigkeit der Röntgen-Kleinwinkelstreuung von Größe und Form der kolloiden Teilchen in verdünnten Systemen.

Von

O. Kratky.

Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.[1]

Mit 19 Abbildungen.

(Eingelangt am 28. Febr. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 4. April 1946.)

Einleitung.

Bestrahlt man einen kolloiden Stoff mit einem fein ausgeblendeten Bündel von Röntgenstrahlen, so tritt eine diffuse Abbeugung des Primärstrahles unter kleinen Winkeln auf. Diese Beobachtung wurde an Fasern und kolloiden Pulvern in mehreren Laboratorien in den Jahren 1930 bis 1934 gemacht[2] und auch qualitativ richtig als ein mit dem kolloiden Aufbau dieser Objekte zusammenhängender Effekt gedeutet. Das quantitative Studium ist einerseits von *Guinier*,[3] anderseits vom Verfasser[4] begonnen worden, und zwar in verschiedener Weise. *Guinier* betrachtete die Streuung am Einzelteilchen, während wir, in Zusammenhang mit quantitativen Messungen an Zellulosefasern, von der Ähnlich-

[1] Die vorliegende Untersuchung wurde in den Jahren 1942 bis 1944 am Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie sowie am Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Prag durchgeführt und schon 1944 bei der Zeitschrift für Elektrochemie zum Druck eingereicht. Die Arbeit lag zu Kriegsende in Form von Fahnen vor, konnte aber nicht mehr erscheinen.

[2] *H. Mark*, Physik und Chemie der Zellulose, S. 139. Berlin: Springer-Verlag, 1932. *P. Krishnamurti*, Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. 5, 473 (1930). *B. E. Warren*, J. chem. Physics 2, 551 (1934). Physic. Rev. 49, 885 (1936). *S. B. Hendricks*, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. A 83, 503 (1932).

[3] *A. Guinier*, Thèses, Serie A, Nr. 1854 (1939), Nr. d'Ordre 2721; C. R. Acad. Sci. Paris **204**, 1115 (1937).

[4] *O. Kratky*, Naturwiss. **26**, 94 (1938); **30**, 542 (1942).

keit des Objektes mit einer aus sehr ungleich dimensionierten und sehr großen Teilchen aufgebauten Flüssigkeit ausgingen, also den Einfluß der Anordnung auf den Interferenzeffekt betonten. *Hosemann*[5] entwickelte die Ansätze von *Guinier* in bestimmter Richtung weiter und wandte sie auf Experimente an, die er ebenfalls an Zellulosefasern durchgeführt hatte. Die große Diskrepanz seiner Werte gegenüber unseren Ergebnissen und den mit letzteren übereinstimmenden Linienbreitenmessungen von *Hengstenberg* und *Mark*[6] führte er auf eine Unzulänglichkeit unserer Theorie, bzw. auf ein Nichtzutreffen der für die Anwendung der Linienbreitenmethode notwendigen Voraussetzungen zurück. Wir vertraten[7] und vertreten demgegenüber den Standpunkt, daß im Gegenteil auf die von *Hosemann* untersuchten Zellulosefasern seine aus *Guiniers* Gedankengängen hervorgegangenen Beziehungen nicht anwendbar seien und stellten dann eine Zweiteilung der kolloiden Systeme in den Vordergrund, welche die Zuständigkeitsbezirke einerseits der *Guinier-Hosemann*schen, anderseits unserer Betrachtungsweise klar abgrenzt.[8] Wir unterscheiden nämlich dichtgepackte und verdünnte kolloide Systeme. Bei den ersteren sind die Zwischenräume der kolloiden Teilchen klein im Vergleich mit den kolloiden Teilchen selbst, bei den letzteren liegen umgekehrte Verhältnisse vor. Unsere Ansätze sind nun auf die dichtgepackten Systeme, zu denen z. B. die erwähnten Zellulosefasern gehören, anzuwenden, die *Guinier-Hosemann*schen aber auf die verdünnten Systeme.

In der Folge haben wir nun experimentelle Untersuchungen auch an Systemen von der letzteren Art durchgeführt[8] und waren besonders um die Entwicklung von Methoden bemüht, aus den Messungen nicht nur die Teilchengröße, sondern auch die Teilchenform zu ermitteln. Zwar hatte bereits *Guinier* den Einfluß einer ellipsoidischen Form diskutiert, aber der von ihm eingeschlagene Weg ist wohl nicht leicht auf beliebige Formen verallgemeinbar. Die *Hosemann*schen Rechnungen — deren Zuständigkeitsgebiet ja ausschließlich die verdünnten Systeme sind — bringen in dieser Richtung zunächst nichts; denn sie behandeln den Streueffekt eines Systems von Rotationsellipsoiden, die mit der Hauptachse parallel geordnet sind. An verdünnten Systemen tritt aber eine solche weitgehende Parallelordnung für gewöhnlich nicht auf, so daß diesen Rechnungen nur Bedeutung für die Behandlung ganz spezieller Fälle zukommen dürfte.

[5] *R. Hosemann*, Z. Physik **113**, 751 (1939); **114**, 133 (1939); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 535 (1940).

[6] *J. Hengstenberg* und *H. Mark*, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. A **69**, 271 (1928).

[7] *O. Kratky*, Diskussionsbemerkung zu einem Vortrag von *R. Hosemann*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 550 (1940).

[8] *O. Kratky*, *A. Sekora* und *R. Treer*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **48**, 587 (1942).

Eine sehr verallgemeinerungsfähige und handliche Methode zur Berechnung von Streueffekten verschieden geformter Körper bot sich uns aber in der *Debye*schen Streutheorie[9] des Molekülgases dar, die offenbar ohne weiteres auf beliebige aus Kugeln zusammengesetzte Körper übertragen werden darf.[10] Wir nehmen dabei allerdings die Einschränkung in Kauf, daß wir die Streukurve für eine gewünschte Form nicht exakt ausrechnen können, sondern uns mit der Approximation dieser Form durch einen aus Kugeln zusammengesetzten Körper begnügen. Da aber, wie sich zeigen wird, die Streukurve für kleine Gestaltsänderungen wenig empfindlich ist, so wird dieser Mangel praktisch kaum eine Rolle spielen. Natürlich muß der im Rahmen der *Debye*schen Theorie zur Anwendung gelangende Atomformfaktor durch den Formfaktor von mit Elektronen gleichmäßig erfüllt gedachten Kugeln ersetzt werden, der aber als besonders einfacher Spezialfall in der Theorie der Streuung am Atomgas bereits enthalten ist und auch bei *Guinier* schon vorkommt.

Diese historischen Bemerkungen schienen uns notwendig, da durch die seitens *Hosemann* erhobenen Einwände Mißverständnisse entstehen könnten. Wir betonen daher, daß die schon früher in Angriff genommenen und jetzt fortgesetzten auf dem Grundgedanken von *Guinier* fußenden Betrachtungen nicht etwa einen Stellungswechsel unsererseits bedeuten, sondern wir im Sinne der von uns in den Vordergrund gestellten Zweiteilung der kolloiden Systeme nunmehr *auch* die verdünnten Systeme studieren.

Das Ziel der theoretischen Betrachtungen ist zunächst, eine Grundlage für die Bestimmung der Größe und besonders auch der Form der kolloiden Teilchen in verdünnten Systemen zu gewinnen. Experimentell in Angriff genommen wurden vorläufig zwei Gebiete: die Eiweißlösungen und die Lösungen von Zellulosederivaten.

Das Bedürfnis zu Aussagen über die Teilchen*form* zu gelangen, ist deshalb besonders stark, weil die sonst zur Verfügung stehenden Methoden in dieser Hinsicht wenig ergiebig sind. Die Ultrazentrifuge liefert zwar sehr genaue Aussagen über die Teilchengewichte, viel genauere als sie derzeit mit Hilfe der Kleinwinkelmethode erbracht werden können; für die Bestimmung der Form läßt sich aber aus Messungen mit der Ultrazentrifuge nur der Unsymmetriefaktor ableiten, d. h. das Verhältnis der aus dem Teilchengewicht unter Annahme einer kugelförmigen Gestalt berechneten zur gemessenen Sedimentationsgeschwindigkeit. Nun sind Abweichungen dieses Faktors von der Einheit wohl als Abweichungen von der Kugelgestalt deutbar. Sie können aber ebenso auf Solvatationseffekte zurückgeführt werden, die auch eine Verlangsamung der tatsäch-

---

[9] *P. Debye*, Physik. Z. **31**, 348 (1930).
[10] *O. Kratky* und *A. Sekora*, Naturwiss. **31**, 46 (1943).

lichen Sedimentationsgeschwindigkeit und damit ein Ansteigen des Unsymmetriefaktors über die Einheit bedingen.. Sollte es aber auch einmal irgendwie gelingen, den Solvatationseinfluß abzutrennen, so stünde zur Formbestimmung immer erst *eine* Kennzahl zur Verfügung und könnte zwischen den verschiedenen die gleiche Kennzahl ergebenden Formen — z. B. Stäbchen oder Blättchen — niemals entschieden werden.

In bestimmten Fällen vermag auch die Strömungsdoppelbrechung zu Aussagen über die Form zu führen. Sicher scheiden aber kleinere Abweichungen von der Kugelgestalt, wie sie bei den meisten löslichen Eiweißstoffen wohl ausschließlich zur Diskussion stehen, vollständig aus. Auch die Viskosität ist eine viel zu komplexe Größe, als daß auf ihre Bestimmung ohne weiteres eine allgemeine Methode zur Formbestimmung aufgebaut werden könnte.

Zu unmittelbaren und vielfach sehr eindrucksvollen Ergebnissen führt jedoch die Elektronenmikroskopie. Sie läßt aber auch sehr große Lücken offen. Vor allem gestattet sie nicht, die Untersuchung an der Lösung selbst vorzunehmen. Die Entfernung des Lösungsmittels sowie die anschließende Elektronenbestrahlung stellen aber so starke Einwirkungen dar, daß bei den Eiweißkörpern in vielen Fällen Veränderungen zu befürchten sind und man leicht zu Fehlschlüssen geführt werden kann. Ferner sind Dimensionsbestimmungen im Gebiet bis 50 Å kaum möglich und im daran anschließenden Gebiet nur mit erheblicher Ungenauigkeit. Gerade der Bereich um 50 Å ist aber für Eiweißstoffe wohl der wichtigste.

Anderseits ist natürlich auch die Anwendung der Kleinwinkelmethode erheblichen Einschränkungen unterworfen. So wachsen die experimentellen Schwierigkeiten sehr rasch an, wenn Dimensionen von einigen 100 Å erreicht werden, und es sind der Differenzierbarkeit der Formbestimmung, wie sich im folgenden ergeben wird, kaum übersteigbare Grenzen gesetzt. Im ganzen wird man aber wohl erwarten dürfen, daß die Methode der Kleinwinkelstreuung neben dem Elektronenmikroskop, der Ultrazentrifuge und der Strömungsdoppelbrechung ihren Platz erobern wird. Namentlich im Bereich bis 50 Å und bei Eiweißstoffen auch für größere Teilchen, dürfte sie in vielen Fällen die einzige anwendbare Methode zur Formbestimmung sein. Sie soll natürlich keine der anderen Methoden ersetzen, sondern deren Aussagen ergänzen.

Die Berechnung der Streukurven.

Für ein in beliebiger Weise aus Atomen zusammengesetztes Teilchen liefert die *Debye*sche Streutheorie des Molekülgases[11] die Beziehung:

[11] *P. Debye*, Physik. Z. **31**, 348 (1930).

$$J \sim \sum_{i=1}^{i=n} \sum_{k=1}^{k=n} f_i f_k \frac{\sin m}{m} \tag{1}$$

$$m = \frac{4 \pi l_{ik} \sin \vartheta}{\lambda}. \tag{2}$$

Darin bedeutet J die abgebeugte Intensität, n die Zahl der Atome im Molekül, f die Atomformfaktoren der Atome, l_{ik} die Mittelpunktabstände zweier Atome, ϑ den halben Ablenkungswinkel und λ die Wellenlänge des verwendeten Röntgenlichtes. Der Ausdruck zeigt an, daß jedes Atom mit jedem anderen zu kombinieren, für jedes Paar der Ausdruck $f_i f_k \frac{\sin m}{m}$ zu bilden und über alle Paare zu summieren ist. Da i und k alle Werte von 1 bis n durchlaufen, ergibt sich nach der Formel auch die Kombination jedes Atoms mit sich selbst, wenn nämlich $i = k$. Da dann der Mittelpunktsabstand l null wird, ist auch $m = 0$ und $\frac{\sin m}{m} = 1$. Man erhält also neben den auf zwei verschiedene Atome sich beziehenden Gliedern noch für jedes Atom ein Glied, das einfach das Quadrat des Atomformfaktors des betreffenden Atoms ist.

Bei der Übertragung dieser Formel auf unser Problem wollen wir zunächst nur Gebilde betrachten, die aus gleich großen Kugeln zusammengesetzt sind. Der Formfaktor für eine Kugel, in deren Innerem wir uns eine gleichmäßige Elektronendichte denken, lautet nun:

$$f = \frac{\sin \mu - \mu \cos \mu}{\mu^3}, \tag{3}$$

$$\mu = \frac{4 \pi r \sin \vartheta}{\lambda} \tag{4}$$

r ist der Radius der Kugel, die anderen Größen haben die gleiche Bedeutung wie in (1) und (2). Der Zusammenhang zwischen μ und f^2 wird in Abb. 2 (Kurve 1) sowie in Tab. 1 gegeben.

Tabelle 1. Streuintensität der Einzelkugel.

μ	f^2	$f^2 \times 9$	μ	f^2	$f^2 \times 9$
0,0	0,111	1,00	1,5	0,0703	0,633
0,1	0,111	1,00	2,0	0,0474	0,427
0,2	0,110	0,99	2,5	0,0277	0,249
0,4	0,1075	0,97	3,0	0,0132	0,119
0,6	0,1033	0,93	3,5	0,0047	0,042
0,8	0,0977	0,88	4,0	0,00076	0,0068
1,0	0,0906	0,815	5,0	0,00036	0,0032

Man überzeugt sich nun leicht, daß für $r \gg \lambda$ und $l \gg \lambda$, also für Teilchen, deren Dimensionen sehr groß im Vergleich mit der angewendeten Wellenlänge sind, die Intensität J schon bei Winkeln verschwindend

klein wird, für die der Unterschied zwischen sin ϑ und ϑ noch vernachlässigbar ist. Wir können daher in (2) und (4) sin ϑ ohne weiteres durch ϑ ersetzen und erhalten:

$$m = \frac{4\pi l_{ik}\vartheta}{\lambda}, \tag{5}$$

$$\mu = \frac{4\pi r\vartheta}{\lambda}. \tag{6}$$

Die Beziehungen (1) und (5), (3) und (6) geben die Grundlage für die Berechnung jeder Streukurve. Es bleibt nur die Aufgabe, die auftretenden l-Werte durch r auszudrücken und die Summation (1) durchzuführen.

Bei der Darstellung der Kurven kann man so vorgehen, daß man J als Funktion von μ oder noch zweckmäßiger als Funktion von

$$x = 2\mu \tag{7}$$

aufträgt. Diese Größe ist so gewählt, daß alle m-Werte in möglichst einfacher Weise durch sie ausgedrückt werden können. Um dann die Kurve $J = J(\vartheta)$ für einen beliebigen r-Wert zu gewinnen, brauchen wir nur eine passende Abszissenskala anzubringen, indem wir gemäß (7) und (6) jedem x- bzw. μ-Wert den entsprechenden ϑ-Wert zuordnen.

Es ist nun eine Reihe von Fällen in dieser Art durchgerechnet worden. Die sich ergebenden Tabellen finden sich an geeigneter Stelle. Einige erläuternde Bemerkungen werden im folgenden gegeben.

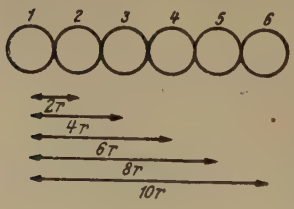


Abb. 1.

1. *Endliche geradlinige Kugelreihen*, d. h. Teilchen aus geradlinig aneinander gereihten Kugeln, die uns als Ersatz für zylindrische sowie eiförmig ellipsoidische und sonstige langgestreckte Körper dienen. Die Berechnung ist besonders einfach, weil alle auftretenden l-Werte Vielfache von $2r$ sind. Um die Art des Abzählens zu demonstrieren, wählen wir als spezielles Beispiel die Reihe aus sechs Kugeln (Abb. 1). Die Streufunktion J muß offenbar folgende Glieder enthalten:

1. $6f^2$.

2. 10mal den Summanden mit $l = 2r$. Um diese Zahl zu verstehen, müssen wir abzählen, wie oft der Abstand $l = 2r$ als Mittelpunktsabstand eines Kugelpaares vorkommt. Von 1 und 6 geht je ein solcher Abstand aus, nämlich zu den Kugeln 2 und 5. Die Kugeln 2, 3, 4 und 5 sind aber je zweifach mit Kugeln im Abstand $2r$ zu kombinieren, nämlich je mit ihrem rechten und linken Nachbarn. Insgesamt kommen wir dann auf die Zahl

$$1 + 1 + 2 + 2 + 2 + 2 = 10.$$

Wir haben dann jeden Abstand doppelt gezählt, nämlich von beiden

beteiligten Kugeln her. Das entspricht aber der Forderung von (1), daß i und k alle Werte durchlaufen sollen.

3. 8mal den Summanden mit $l = 4\,r$. Von 1 und 2, 5 und 6 geht je ein solcher Abstand aus, von 3 und 4 aber je zwei.

4. 6mal den Summanden mit $l = 6\,r$, da von jeder Kugel nur ein solcher Abstand ausgeht.

5. 4mal den Summanden mit $l = 8\,r$. Nur mehr den an den Enden gelegenen Kugeln 1, 2, 5 und 6 können solche Abstände zugeordnet werden.

6. 2mal den Summanden mit $l = 10\,r$, nämlich von 1 nach 6 und 6 nach 1.

Man kann nun unmittelbar das Bildungsgesetz für eine Reihe aus n-Kugeln angeben. Es lautet, wenn wir für $2\mu = x$ gemäß (7) einführen:

$$J \sim 2f^2\left\{\frac{n}{2} + (n-1)\frac{\sin x}{x} + (n-2)\frac{\sin 2x}{2x}\right\} \\ \ldots + \ldots . 2\frac{\sin(n-2)x}{(n-2)x} + 1\cdot\frac{\sin(n-1)x}{(n-1)x}\Bigg\}\Bigg\} \qquad (8)$$

f ist immer durch (3) gegeben, wobei $\mu = \frac{x}{2}$.

Die Anwendung auf die Ketten aus 2, 3, 4, 6, 10 und 12 Kugeln führt zu den in Abb. 2 dargestellten Kurven und Tab. 2 angegebenen Zahlenwerten für die relative Streuintensität. Die numerischen Werte für $\frac{\sin x}{x}$ entnahmen wir aus den Tabellen von *Sherman*.[12]

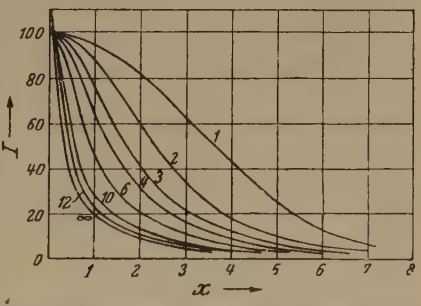


Abb. 2. Streukurven für geradlinige Kugelreihen.

2. *∞-geradlinige Kugelreihe.* Sie soll uns den Streueffekt sehr langgestreckter zylindrischer oder genähert zylindrischer Teilchen ersetzen. Man nimmt die Abzählung so vor, daß man eine herausgegriffene Kugel mit allen anderen kombiniert. Der sich ergebende Ausdruck beschreibt das Beugungsvermögen schon erschöpfend; denn wenn wir von einer beliebigen anderen Kugel ausgehen, erhalten wir den gleichen Ausdruck, so daß sich die gesamte Intensität aus der aus den Kombinationen einer Kugel berechneten einfach durch Multiplikation mit der Anzahl der Kugeln ergibt. Da wir von vornherein nicht die absolute, sondern nur die relative Intensität betrachten, können wir uns also auf die Kombinationen *einer* Kugel mit allen anderen beschränken. Die Abzählung ergibt dann ohne weiteres:

[12] *J. Sherman*, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. A 85, 404 (1933).

$$J \sim f^2\left\{1 + 2\left(\frac{\sin x}{x} + \frac{\sin 2x}{2x} + \frac{\sin 3x}{3x} + \dots\right)\right\} = f^2\left\{1 + 2\sum_{n=1}^{n=\infty}\frac{\sin nx}{nx}\right\} \quad (9)$$

Die Berechnung dieses Ausdruckes wurde empirisch durchgeführt. Den Grenzwert für die konvergente Reihe $\sum_{n=1}^{n=\infty}\frac{\sin nx}{nx}$ ermittelt man, indem

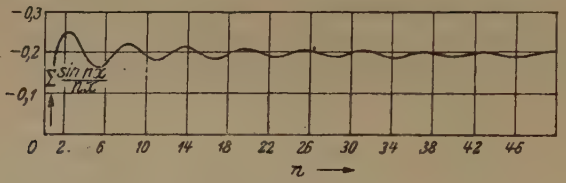


Abb. 3. Graphische Bestimmung des Grenzwertes von $\sum_{n=1}^{n=\infty}\frac{\sin nx}{nx}$ für $x = 3\sqrt{3}$.

Die Punkte für die ganzzahligen Werte der oberen Grenze wurden durch eine Kurve verbunden.

Tabelle 2. Geradlinige Kugelreihen. Grundkurven.

x	Anzahl der Kugeln						
	1	2	3	4	6	10	12
0	100	100	100	100	100	100	100
0,125	99,9	99,8	99,5	99	98,5	96,5	94
0,25	99,5	99,3	98	97	94	84,3	78,4
0,50	99	96,5	93,5	89	78,5	56,2	46,2
0,75	97	93	86	77,6	60,1	37	31,7
1,00	95	87,6	75,2	65	45,4	28,3	23,8
1,50	89,5	74,6	57,5	43,3	29,5		19,3
2,00	81,5	59	40,2	30	20,7	13,1	10,5
2,50	72,5	45	28,8	22,3	14,8		7,58
3,00	63	33	21,6	16,5	11,5	6,59	5,49
3,50	53	23,7	16,3	11,9			4,00
4,00	42,7	17,4	11,9	8,76	5,95	3,46	2,83
5,00	24,9	9,94	6,4	4,18	2,85	1,63	1,35
7,00	4,2	2,29	1,68	1,29	0,86	0,59	0,46

man für ein bestimmtes x die Summe für wachsende Werte der oberen Grenze bildet und diese Summe gegen die obere Grenze aufträgt. Man erhält dann Kurven von der Art der in Abb. 3 dargestellten und kann — um so genauer je mehr Glieder man ausrechnet — den Grenzwert für $n = \infty$ graphisch bestimmen; in gleicher Weise verfährt man für eine ausreichende Zahl anderer x-Werte. Es ergab sich auf diesem empirischen Weg die einfache Beziehung:

$$1 + 2 \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\sin n x}{n x} = \frac{\pi}{x}$$

innerhalb des Bereiches von $x = 0$ und $x = 2\pi$.

$$1 + 2 \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\sin n x}{n x} = \frac{3\pi}{x}$$

innerhalb des Bereiches von $x = 2\pi$ und $x = 4\pi$.

$$1 + 2 \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\sin n x}{n x} = \frac{5\pi}{x}$$

innerhalb des Bereiches von $x = 4\pi$ und $x = 6\pi$, oder allgemein

$$1 + 2 \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\sin n x}{n x} = \frac{(2z+1)\pi}{x}$$

innerhalb des Bereiches von $x = 2z\pi$ und $x = (2z+2)\pi$. (10)

Die Kurve für diesen Ausdruck ist in Abb. 4 dargestellt. Sie zeigt also Unstetigkeiten bei $x = 2\pi$, 4π, 6π ..., und zwar erfolgt bei der

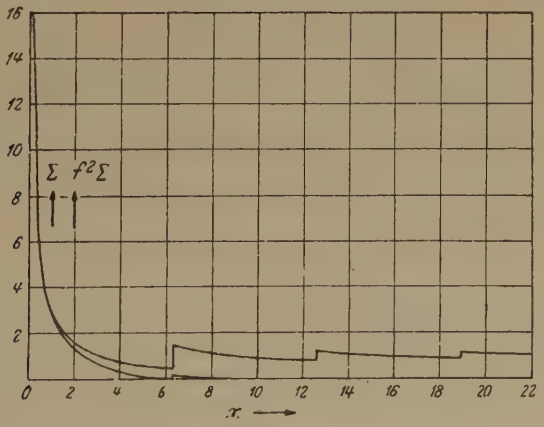


Abb. 4. Die obere Kurve stellt den Ausdruck

$$\Sigma = \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\sin n x}{n x}\right)$$

dar, die untere ergibt sich daraus durch Multiplikation mit f^2.

ersten Unstetigkeitsstelle der Sprung von $^1/_2$ auf $^3/_2$, bei der zweiten von $^3/_4$ auf $^5/_4$ usw., so daß eine immer weitergehende Annäherung an die im Abstand 1 parallel zur Abszisse verlaufende Gerade erfolgt. Die Multiplikation mit f^2 gemäß (9) führt zu einem raschen Abfall der Kurve mit wachsendem x (Abb. 4 und Tab. 3), aber die Sprungstellen bleiben

natürlich erhalten. Man kann die Lage dieser Stellen mit einer gewohnten Beziehung in Zusammenhang bringen. Es gilt nach (10) für die x-Werte, denen eine Unstetigkeitsstelle zugeordnet ist,

Abb. 5. Doppelkugelreihe. Sie ist nach oben und unten fortgesetzt zu denken.

Tabelle 3. ∞-Kugelreihe.
Grundkurve.

x	J	x	J
0	∞	$\frac{\pi}{1{,}5}$	1,20
$\frac{\pi}{32}$	32	π	0,602
$\frac{\pi}{16}$	15,94	$\frac{\pi}{0{,}75}$	0,295
$\frac{\pi}{8}$	7,92	$1{,}75\,\pi$	0,103
		$2\quad\pi$	0,046 unterer Wert
$\frac{\pi}{4}$	3,89	$2\quad\pi$	0,140 oberer Wert
		$2{,}5\,\pi$	0,008
$\frac{\pi}{2}$	1,77	$3\quad\pi$	0,004

$$x = n \cdot 2\,\pi,$$

wobei n eine ganze Zahl ist; wenn wir nun gemäß (7) und (4) für x einsetzen

$$x = \frac{8\,\pi\,r \sin\vartheta}{\lambda}$$

so erhalten wir:

$$n\,\lambda = 2 \cdot (2\,r) \cdot \sin\vartheta,$$

also die *Bragg*sche Beziehung mit $2\,r$ als „Netzebenenabstand". Die Streufunktion der unendlich langen Kugelreihe steigt also bei jenen Winkeln sprunghaft zu höheren Werten an, unter welchen eine Netzebenenschar im Kristall mit einem dem Mittelpunktabstand benachbarter Kugeln gleichen Netzebenenabstand reflektieren würde. Die Periodizität im Aufbau der Kugelreihe gibt sich also in den auftretenden Stufen zu erkennen. Wir können dieses Ergebnis verallgemeinern und behaupten, daß bei jedem sehr langgestreckten, auch komplizierter gebauten Gebilde, jede auftretende Periodizität eine Stufe oder zumindest einen Buckel in der sonst monoton abfallenden Kurve verursachen wird. Wir werden das im folgenden noch an einem speziellen Beispiel zeigen.

Liegen in realen Fällen echte Kugelreihen vor — etwa durch fadenförmige Assoziationen annähernd kugelförmiger Teilchen gebildet —, so wird jedenfalls das Auftreten der ersten und größten Stufe merkbar

sein.[13] Untersuchen wir aber einen Körper ohne eine solche ausgeprägte Periodizität, z. B. ein angenähert zylindrisches Virusteilchen, so wird wohl im ganzen eine Übereinstimmung mit der theoretisch berechneten Kurvenform in Abb. 4 zu erwarten sein, aber natürlich nicht das Auftreten von Stufen.[14]

3. ∞-*Doppelkugelreihe* (Abb. 5). Sie kann als Modell für einen bandförmig langgestreckten Körper angesehen werden. In gleicher Weise wie bei der einfachen Kugelreihe wird die Abzählung so vorgenommen, daß man eine herausgegriffene Kugel mit allen anderen kombiniert. Man erhält dann sofort den Ausdruck:

$$\left.\begin{aligned} J &\sim f^2\left(\Sigma_1 + \frac{\sin x}{x} + \Sigma_2\right) \\ \Sigma_1 &= 1 + 2\left(\frac{\sin x}{x} + \frac{\sin 2x}{2x} + \dots\right) \\ &= 1 + 2\sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\sin n x}{n x} \\ \Sigma_2 &= 2\left(\frac{\sin\left(x\sqrt{1+1^2}\right)}{x\sqrt{1+1^2}} + \frac{\sin\left(x\sqrt{1+2^2}\right)}{x\sqrt{1+2^2}} + \dots\right) \\ &= 2\sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\sin\left(x\sqrt{1+n^2}\right)}{x\sqrt{1+n^2}} \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Σ_1 bezieht sich auf die Kombination einer herausgegriffenen Kugel mit den in der gleichen Einzelreihe liegenden Kugeln und ist identisch mit den bei der unendlichen einfachen Kugelreihe auftretenden Gliedern. $\frac{\sin x}{x}$ stammt von der Kombination mit der auf der gleichen Höhe

[13] In einer 4prozentigen Lösung des blauen Schneckenblutfarbstoffes Haemocyanin liegen z. B. derartige fadenförmige Assoziationen von etwa kugeligen Grundmolekülen vor, wie gerade aus dem Auftreten eines Buckels erkannt werden konnte. Vgl. *O. Kratky, A. Sekora* und *H. Friedrich-Freksa*, Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Wien, math.-naturwiss. Klasse, 7. III. 1946.

[14] Eine verdünnte Lösung von Tabakmosaik-Virus, die uns freundlicherweise von Herrn *Friedrich-Freksa* vom Kaiser Wilhelm-Institut für Biochemie in Berlin-Dahlem überlassen worden war, zeigte eine Streuung, die, abgesehen von der fehlenden Stufe, recht exakt mit der Streukurve einer unendlichen Reihe aus Kugeln des Durchmessers 167 Å übereinstimmt. Eine solche Reihe hat das gleiche Volumen wie ein sechsseitiges Prisma von der Seitenlänge 75 Å. Nun sind nach den an kristallisiertem Virus gewonnenen bekannten Untersuchungen von *Bernal* und *Fankuchen* (J. gener. Physiol. **25**, 11, 147 (1941) die Virusteilchen sehr genähert als solche sechsseitige Prismen aufzufassen. Dieser Hinweis auf das gleiche Volumen des realen Körpers und des Ersatzmodells ist für die Beurteilung experimenteller Ergebnisse von Wichtigkeit.

liegenden Kugel der Nachbarreihe und Σ_2 bezieht sich schließlich auf die schiefen Verbindungslinien einer Kugel mit den Kugeln der anderen Einzelreihe. Die auftretenden Wurzelgrößen sind aus der Anwendung des pythagoräischen Lehrsatzes zur Berechnung der Abstände ohne weiteres zu verstehen.

Die empirische Auswertung von (11) muß für jeden x-Wert einzeln erfolgen. $\frac{\sin x}{x}$ läßt sich sofort aus der Tabelle entnehmen; ebenso ist Σ_1 mit Hilfe von (10) angebbar. Schwieriger ist die Ermittlung von Σ_2. Wir gingen dabei so vor, daß die Summe $\sum_1^a \frac{\sin(x\sqrt{1+n^2})}{x\sqrt{1+n^2}}$ — bei

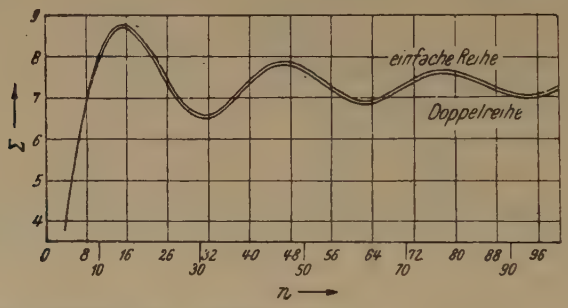


Abb. 6. Graphische Bestimmung des Grenzwertes von $\sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\sin(x\sqrt{1+n^2})}{x\sqrt{1+n^2}}$ durch Vergleich von $\sum_1^a \frac{\sin x\sqrt{1+n^2}}{x\sqrt{1+n^2}}$ mit $\sum_1^a \frac{\sin n x}{n x}$.

bestimmtem x — für wachsendes a aufgetragen wurde (Abb. 6). Da sich der Wert des Einzelgliedes mit wachsendem a immer mehr dem Wert von $\frac{\sin n x}{n x}$ nähert, wird die Form der Kurve bei steigendem a immer ähnlicher der für $\sum_1^\infty \frac{\sin n x}{n x}$. Während sich die Kurven also bei kleinen a-Werten noch erheblich unterscheiden, nehmen sie, wie das Abb. 6 erkennen läßt, mit größer werdendem a immer mehr einen parallelen Verlauf. Man bestimmt nun in diesem Gebiet den Abstand der beiden Kurven: es ist dies offenbar der Betrag, um den sich die beiden Grenzwerte unterscheiden. Den Grenzwert für die Kurve $\sum_1^a \frac{\sin n x}{n x}$ für $a = \infty$ kennt man aber gemäß (10), so daß man zu diesem Wert nur die empirisch ermittelte Differenz zuzuschlagen braucht, um den Grenzwert der anderen Kurve zu erhalten. In gleicher Weise wurde auch bei allen anderen x-Werten vorgegangen.

Der gesamte Kurvenverlauf ist in Abb. 7 dargestellt, die Werte sind

in Tab. 4 verzeichnet. Wir sehen, daß wieder Stufen auftreten. Die Form ist sehr ähnlich wie bei der einfachen Kugelreihe, doch treten, wie der Vergleich in Abb. 7 zeigt, immerhin so erhebliche Unterschiede auf, daß eine Unterscheidung möglich ist.

4. ∞-*Spirale.* Als Ersatzmodell für verwundene Formen von Fadenmolekülen wurde die Streukurve für eine spiralige Anordnung von Kugeln berechnet. Die Mittelpunkte der Kugeln sind auf einem Zylinder-

Tabelle 4. ∞-Doppelreihe von Kugeln. Grundkurve.

x	J	x	J
0	∞	4	0,199
0,2	31,253	5,5	0,192
0,5	11,92	6	0,0725
		6,3	0,177
$\frac{\pi}{4}$	6,75	6,7	0,104
		7	0,0515
1	5,20	7,5	0,015
		8	0,00745
$\frac{\pi}{2}$	2,63	12	0,00066
2	1,57		

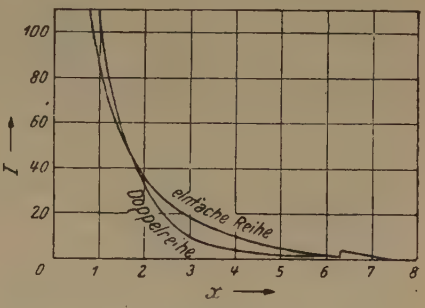


Abb. 7. Streukurven für die ∞-einfache und ∞-doppelte Kugelreihe.

mantel angeordnet, und zwar derart, daß, um von einem Kugelmittelpunkt zum nächsten zu kommen, eine Drehung um die Zylinderachse um 60° und eine Verschiebung in der Achsenrichtung um den Betrag $R\sqrt{3}$ ausgeführt werden muß. Wenn sich aufeinanderfolgende Kugeln berühren, so ist ihr Radius gleich dem Zylinderradius: $R = r$.

Man erhält für die Streukurve dieses Körpers die Formel:

$$J \sim f_2 \left[1 + 2 \left\{ \sum_{n=0}^{n=\infty}{}' \frac{\sin(\mu\sqrt{1+3(1+6n)^2})}{\mu\sqrt{1+3(1+6n)^2}} + \sum_{n=0}^{n=\infty}{}' \frac{\sin(\mu\sqrt{3+3(2+6n)^2})}{\mu\sqrt{3+3(2+6n)^2}} + \sum_{n=0}^{n=\infty}{}' \frac{\sin(\mu\sqrt{4+3(3+6n)^2})}{\mu\sqrt{4+3(3+6n)^2}} + \sum_{n=0}^{n=\infty}{}' \frac{\sin(\mu\sqrt{3+3(4+6n)^2})}{\mu\sqrt{3+3(4+6n)^2}} + \sum_{n=0}^{n=\infty}{}' \frac{\sin(\mu\sqrt{1+3(5+6n)^2})}{\mu\sqrt{1+3(5+6n)^2}} + \sum_{n=0}^{n=\infty}{}' \frac{\sin(\mu\sqrt{3(6+6n)^2})}{\mu\sqrt{3(6+6n)^2}} \right\} \right] \tag{12}$$

Die Ausrechnung erfolgt in analoger Weise wie das bei der unendlichen Doppelreihe beschrieben wurde. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 niedergelegt.

Tabelle 5. Spirale.
Grundkurve.

μ	J	μ	J
0,1	17,48	2,0	0,332
0,3	5,85	3,0	0,082
0,5	3,09	3,3	0,074
0,6	2,346	3,5	0,0464
0,61	2,255	4,0	0,0079
1,0	1,185		

Tabelle 6. Doppelreihen von Kugeln.
Grundkurven.

x	Anzahl der Kugeln			
	4	6	8	12
0	100	100	100	100
0,2	99,3	98,8	98,02	95,18
0,5	94,4	91,2	87,1	76,5
1,0	80,3	70,2	59,2	40,7
1,5	61,1	45,9	34,0	22,6
2,0	41,1	26,3	19,1	13,1
2,5	24,8	14,6	11,38	7,4
3,0	14,0	8,86	6,63	4,3
4,0	5,5	3,82	2,82	1,81
5,0	4,46	2,45	2,25	1,18

Es wurde ferner die Streukurve für folgende Formen berechnet:

5. *Doppelreihen aus 4, 6, 8 und 12 Kugeln*, als Modell für bandförmige Körper endlicher Länge (Tab. 6). Die Streuformeln lauten:

$$
\left.\begin{aligned}
&4\text{ Kugeln: } J \sim 4f^2\left(1 + 2\frac{\sin x}{x} + \frac{\sin x\sqrt{2}}{x\sqrt{2}}\right)\\
&6\text{ Kugeln: } J \sim 2f^2\left(3 + 7\frac{\sin x}{x} + 4\frac{\sin x\sqrt{2}}{x\sqrt{2}} + 2\frac{\sin 2x}{2x} + \right.\\
&\qquad\left. + 2\frac{\sin x\sqrt{5}}{x\sqrt{5}}\right)\\
&8\text{ Kugeln: } J \sim 4f^2\left(2 + 5\frac{\sin x}{x} + 3\frac{\sin x\sqrt{2}}{x\sqrt{2}} + 2\frac{\sin 2x}{2x} + \right.\\
&\qquad\left. + 2\frac{\sin x\sqrt{5}}{x\sqrt{5}} + \frac{\sin 3x}{3x} + \frac{\sin x\sqrt{10}}{x\sqrt{10}}\right)\\
&12\text{ Kugeln: } J \sim 4f^2\left(3 + 8\frac{\sin x}{x} + 5\frac{\sin x\sqrt{2}}{x\sqrt{2}} + 4\frac{\sin 2x}{2x} + \right.
\end{aligned}\right\} \quad (13)
$$

$$\left.\begin{aligned} &+ 4\frac{\sin x\sqrt{5}}{x\sqrt{5}} + 3\frac{\sin 3x}{3x} + 3\frac{\sin x\sqrt{10}}{x\sqrt{10}} + \\ &+ 2\frac{\sin 4x}{4x} + 2\frac{\sin x\sqrt{17}}{x\sqrt{17}} + \frac{\sin 5x}{5x} + \\ &+ \frac{\sin x\sqrt{26}}{x\sqrt{26}}\Big) \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Tabelle 7. Einzelkugel und Scheibchen aus 7, 13, 19 Kugeln. Grundkurven.

x	1 Kugel	Scheibchen 7	Scheibchen 13	Scheibchen 19
0	100	100	100	100
0,25	99,5	98,2	84,4	79,8
0,50	99	92,3	51,5	41,25
0,75	97,3		24,02	15,92
1,0	95	71,6	10,62	7,68
1,50	89,5	45,1	4,05	2,883
2,0	81,5	26,2	2,42	1,232
2,50	72,5	13,4	0,935	0,511
3,0	63	6,8	0,428	0,235
4,0	42,7	3,7	0,077	0,064
5,0	24,9	1,64		
6,0	11,9	0,92		
7,0	4,2	0,79		

6 *Scheibchen aus 7, 13 und 19 Kugeln* (Tab. 7). Die Streuformeln:

$$\left.\begin{aligned} &\text{7 Kugeln: } J \sim f^2\left(7 + 24\frac{\sin x}{x} + 12\frac{\sin x\sqrt{3}}{x\sqrt{3}} + 6\frac{\sin 2x}{2x}\right) \\ &\text{13 Kugeln: } J \sim f^2\Big(13 + 48\frac{\sin x}{x} + 30\frac{\sin 2x}{2x} + 36\frac{\sin x\sqrt{3}}{x\sqrt{3}} + \\ &\qquad + 24\frac{\sin x\sqrt{7}}{x\sqrt{7}} + 12\frac{\sin 3x}{3x} + 6\frac{\sin 2x\sqrt{3}}{2x\sqrt{3}}\Big) \\ &\text{19 Kugeln: } J \sim f^2\Big(19 + 84\frac{\sin x}{x} + 60\frac{\sin x\sqrt{3}}{x\sqrt{3}} + 54\frac{\sin 2x}{2x} + \\ &\qquad + 72\frac{\sin x\sqrt{7}}{x\sqrt{7}} + 24\frac{\sin 3x}{3x} + 24\frac{\sin x\sqrt{3}}{x\sqrt{3}} + \\ &\qquad + 18\frac{\sin 2x\sqrt{3}}{2x\sqrt{3}} + 6\frac{\sin 4x}{4x}\Big) \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

7. *12 Kugeln im Halbkreis, 12 Kugeln im Viertelkreis angeordnet und Ring aus 12 Kugeln* als Modell für verkrümmte fadenförmige Moleküle endlicher Länge (Tab. 8). Die Streuformeln:

Tabelle 8. Reihe aus 12 Kugeln verschiedener Form. Grundkurven.

x	Reihe geradlinig	Halbkreis	Viertelkreis	Ring
0,0	100	100	100	100
0,1	96,07	97,25	96,4	98,2
0,2	85,8	89,9	86,8	94,9
0,4	57,83	65,1	58,05	81,8
0,6	38,78	41,2	38,8	62,5
0,8	29,76	27,6	28,6	42,6
1,0	23,77	22,8	23,9	26,5
1,5	15,05	15,25	15,9	9,7
2,0	10,49	10,5	10,4	12,14
3,0	5,50	5,6	5,5	3,45
4,0	2,83	2,9	2,9	3,55
5,0	1,35	1,36	1,26	1,24

$$
\left.\begin{aligned}
&\text{12 Kugeln, Halbkreis: } J \sim 2f^2 \left(6 + 11\frac{\sin x}{x} + 10\frac{\sin 1{,}98\,x}{1{,}98\,x} + \right.\\
&+ 9\frac{\sin 2{,}92\,x}{2{,}92\,x} + 8\frac{\sin 3{,}79\,x}{3{,}79\,x} + 7\frac{\sin 4{,}60\,x}{4{,}60\,x} + 6\frac{\sin 5{,}31\,x}{5{,}31\,x} + \\
&+ 5\frac{\sin 5{,}91\,x}{5{,}91\,x} + 4\frac{\sin 6{,}39\,x}{6{,}39\,x} + 3\frac{\sin 6{,}74\,x}{6{,}74\,x} + 2\frac{\sin 6{,}95\,x}{6{,}95\,x} + \\
&\left. + \frac{\sin 7{,}02\,x}{7{,}02\,x}\right)\\
&\text{12 Kugeln, Viertelkreis: } J \sim 2f^2 \left(6 + 11\frac{\sin x}{x} + 10\frac{\sin 2\,x}{2\,x} + \right.\\
&+ 9\frac{\sin 2{,}98\,x}{2{,}98\,x} + 8\frac{\sin 3{,}96\,x}{3{,}96\,x} + 7\frac{\sin 4{,}91\,x}{4{,}91\,x} + 6\frac{\sin 5{,}83\,x}{5{,}83\,x} + \\
&+ 5\frac{\sin 6{,}73\,x}{6{,}73\,x} + 4\frac{\sin 7{,}59\,x}{7{,}59\,x} + 3\frac{\sin 8{,}41\,x}{8{,}41\,x} + 2\frac{\sin 9{,}19\,x}{9{,}19\,x} + \\
&\left. + \frac{\sin 9{,}93\,x}{9{,}93\,x}\right)\\
&\text{Ring aus 12 Kugeln: } J \sim 12\,f^2 \left(1 + \frac{\sin x}{x} + 2\frac{\sin 1{,}931\,x}{1{,}931\,x} + \right.\\
&\left. + 2\frac{\sin 2{,}732\,x}{2{,}732\,x} + 2\frac{\sin 3{,}346\,x}{3{,}346\,x} + 2\frac{\sin 3{,}732\,x}{3{,}732\,x} + \frac{\sin 3{,}864\,x}{3{,}864\,x}\right)
\end{aligned}\right\} \quad (15)
$$

Abszissentransformation der Streukurven.

Wenn wir die Streukurven z. B. für verschieden lange Kugelreihen hinsichtlich ihrer Form vergleichen wollen, so müssen wir bedenken, daß in Abb. 2 die Auftragung der Streuintensität gegen $x = 2\mu = \frac{8\pi r\vartheta}{\lambda}$ erfolgt ist. Welche ϑ-Werte diesen x-Werten in einem realen Fall zuzuordnen sind, hängt von dem r-Wert der betreffenden Kugelreihe, also von der absoluten Dimension des Teilchen ab. Je nach-

dem, ob diese kleiner oder größer ist, werden, wie man leicht überblickt, die Kurven bei Auftragung gegen ϑ in der ϑ-Richtung dilatiert oder komprimiert. Es hat also nichts mit dem Formeinfluß zu tun, wenn in Abb. 2 die Kurven mit zunehmendem Streckungsgrad des Moleküls immer mehr gegen die Ordinatenachse rücken. Will man den

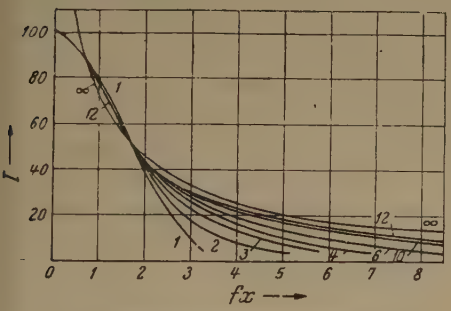


Abb. 8. Formvergleich der Streukurven für geradlinige Kugelreihen durch Abszissentransformation.

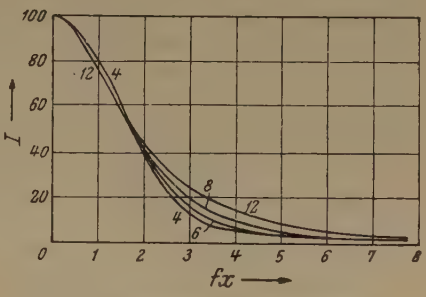


Abb. 9. Formvergleich der Streukurven für Doppelreihen aus 4, 6, 8 und 12 Kugeln.

wahren Formeinfluß erkennen, so muß man vielmehr eine solche Abszissentransformation an allen Kurven vornehmen, daß sie miteinander möglichst zur Deckung kommen. In Abb. 8 ist eine solche Transformation durchgeführt, indem die Kurven durch entsprechende Wahl des Abszissen-

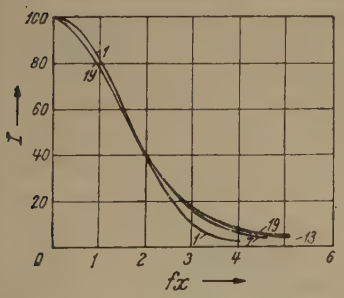


Abb. 10. Formvergleich für Scheibchen aus 1, 7, 13 und 19 Kugeln.

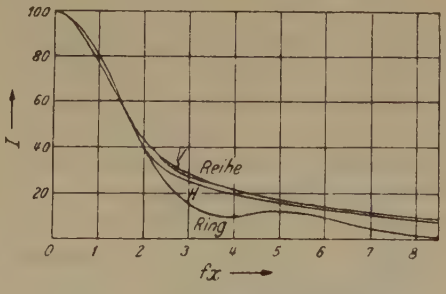


Abb. 11. Formvergleich für Teilchen aus 12 Kugeln, und zwar: geradlinige Reihe, Viertelkreis, Halbkreis und Ring.

maßstabes mit jenem Punkt zur Deckung gebracht wurden, dessen Ordinate gleich ist der halben Höhe des Maximums. Wir sehen, daß dennoch beträchtliche Formunterschiede bestehen bleiben und daher entsprechende Unterscheidungen möglich sind.

Ein analoger Formvergleich ist auch in anderen Fällen vorgenommen worden (Abb. 9 bis 11).

Spaltverschmierung.

An den Streukurven ist noch eine wichtige Korrektur im Hinblick auf eine Besonderheit der experimentellen Durchführung anzubringen. Aus Intensitätsgründen ist es zweckmäßig, das Präparat nicht mit einem kreisförmigen Bündel von Röntgenstrahlen zu beleuchten, sondern mit einem in einer Ebene konvergenten Strahlenbündel. Zu seiner Begrenzung verwendet man zwei schmale parallel gestellte Spalte. Auf die Bedeutung einer solchen Anordnung für die Energieausbeute ist wiederholt hingewiesen worden.[15] Die Abb. 12a stellt den Aufnahmefilm dar, das horizontale Band $x\,y$ ist die Spur des Primärstrahls. In jedem Punkt desselben fällt ein konvergentes Bündel von Röntgenstrahlen auf, das auf seinem Weg das streuende Präparat durchsetzt hat. Fragen wir nun, in welcher Weise die längs der Spur auffallenden Strahlen durch die beim Durchsetzen des Präparates erfolgte Beugung zu der Streuintensität in einem beliebig herausgegriffenen Punkt, z. B. P, beitragen. Vor allem wird der senkrecht unter P, nämlich bei A die Spur treffende Strahl nach P streuen; der Ablenkungswinkel ergibt sich aus dem Abstand $PA = a$ und dem Abstand r des Präparates vom Film, denn es gilt:

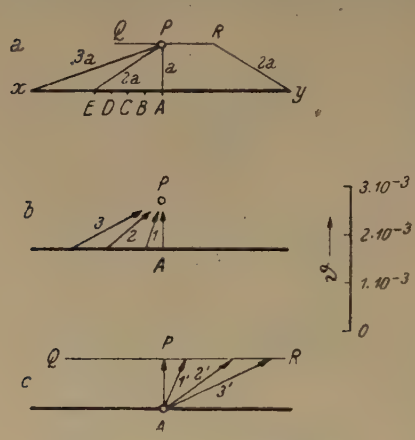


Abb. 12. Zur Spaltverschmierung.

$$\operatorname{tg} 2\,\vartheta_0 \approx 2\,\vartheta_0 \approx \frac{a}{r}.$$

Nun sei z. B. $\vartheta_0 = 10^{-3}$, wie aus der normal zur Spur angebrachten Skala zu ersehen ist. Ferner werden aber auch alle anderen z. B. die, in B, C, D usw. eintreffenden Strahlen zu der in P zustande kommenden Intensität beitragen. Die Ablenkungswinkel sind aber andere, sie ergeben sich aus den Abständen $B\,P$, $C\,P$, $D\,P$ usw. Wir hätten mithin, um in unserem Beispiel die Intensität in P zu erhalten, in ganz bestimmter Weise über die Streukurve zu integrieren, und zwar von $\vartheta_0 = 10^{-3}$, entsprechend dem Minimalabstand $A\,P$, bis $\vartheta = 3{,}10^{-3}$, entsprechend dem Maximalabstand $X\,P$. Nehmen wir an, es würde die Intensität schon bei $\vartheta = 2{,}10^{-3}$ auf null abgesunken sein, dann hätte die Strecke $E\,X$ zur Intensität in P nichts mehr beigetragen, weil schon der in E auf-

[15] *O. Kratky*, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. A **76**, 261 (1930); *R. Hosemann*, Z. Physik l. c.; ferner von *H. Seemann* in verschiedenen Konstruktionen verwirklicht.

treffende Strahl unter einem Winkel $\vartheta = 2{,}10^{-3}$ abgelenkt werden muß, um nach P zu streuen; die entsprechenden Winkel der zwischen E und X ankommenden Strahlen liegen dann zwischen $2{,}10^{-3}$ und $3{,}10^{-3}$, sind also nach unserer Annahme wirkungslos. Wir werden so unschwer zur Erkenntnis geführt, daß in einem mittleren Teil des Interferenzbildes entlang jeder parallel zur Primärstrahlspur verlaufenden Geraden die Intensität der abgebeugten Strahlung konstant ist. Die Grenzen Q

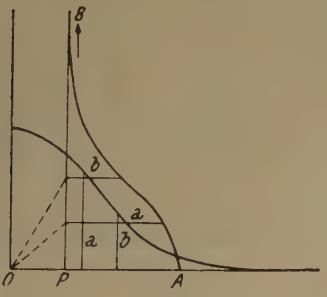


Abb. 13. Zur Spaltverschmierung. Die gegebene Kurve denkt man sich um die x-Achse um 90° aus der Zeichenebene herausgedreht und um die durch O normal zur Zeichenebene errichtete Gerade in Rotation versetzt. Fällt in O die Strahlung normal zur Zeichenebene ein, so ist die Intensität der Streuung in irgendeinem Punkt außerhalb O durch die Höhe des darüberliegenden Punktes dieses Rotationskörpers gegeben. Ein Maß für die Intensität der spaltverschmierten Kurve im Abstand OP von der Mitte ergibt sich nun, indem man durch P einen Schnitt normal zur Papierebene legt, die Schnittkurve in die Papierebene umlegt (AB) und die Fläche ausmißt. Die Durchführung der Konstruktion der Kurve AB ist aus den eingezeichneten Hilfslinien zu verstehen.

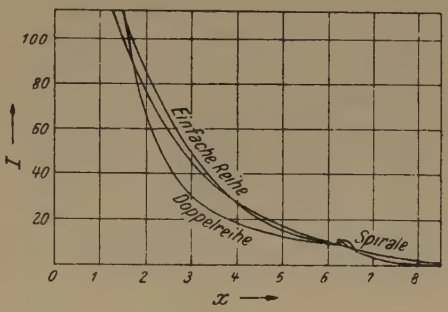


Abb. 14. Spaltverschmierte Streukurven für ∞-einfache Reihe, ∞-Doppelreihe und ∞-Spirale.

und R dieses Bereiches sind in unserem Beispiel dadurch gegeben, daß der den Abständen XQ und YR entsprechende Streuwinkel $\vartheta = 2{,}10^{-3}$ beträgt.

Wir haben es vorgezogen, die Integration nicht rechnerisch, sondern graphisch durchzuführen. Dazu dient uns die folgende Überlegung. Es sind die Beiträge aller entlang der Spur des Primärstrahls auftreffenden Strahlen zum Punkt P zu erfassen. Diese Mannigfaltigkeit der Wirkung ist offenbar ersetzbar durch die Streuung des in A eintreffenden Strahls entlang der durch P parallel zum Primärstrahl verlaufenden Geraden QR, wie der Vergleich der Abb. 12b und c anschaulich macht. Dem Strahl 1 in Abb. 12b entspricht der Strahl 1′ in Abb. 12c, ebenso wird 2 in seiner Wirkung durch 2′ ersetzt usw. Wir erkennen also, daß das konvergente Bündel in Abb. 12b in seiner Wirkung ersetzt werden kann durch das divergente Bündel in Abb. 12c.

Die graphische Integration läßt sich nun leichter im Anschluß an Abb. 12c durchführen. Denken wir uns am Film die Intensität durch eine normal zum Film aufgetragene Koordinate gegeben, so ist bei kreisförmigem Strahl das Beugungsbild ein Rotationskörper, mit dem Strahl

als Rotationsachse, der vom Strahl ausgehend glockenförmig nach allen Seiten abfällt. Um nun den Beitrag des in A (Abb. 12c) auftreffenden Strahles zur Streuung längs der Geraden $Q\,R$ festzustellen, brauchen wir den Rotationskörper nur durch eine parallel zum Strahl und durch

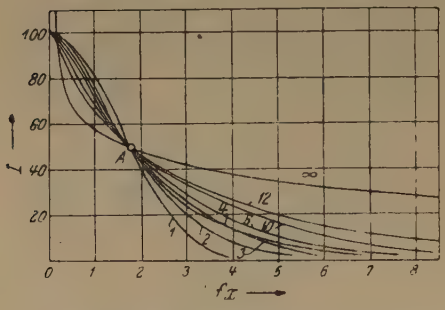


Abb. 15. Formvergleich für spaltverschmierte Streukurven von geradlinigen Kugelreihen.

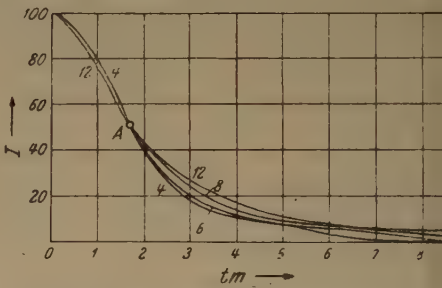


Abb. 16. Formvergleich für spaltverschmierte Streukurven von Doppelreihen aus 4, 6, 8 und 12 Kugeln.

die Gerade $Q\,R$ verlaufende Ebene zu schneiden und die Fläche des Schnittes zu ermitteln. Sie ist ein unmittelbares Maß für die gesuchte Intensität. Abb. 13 zeigt, in welcher Weise die Ermittlung graphisch durchgeführt werden kann.

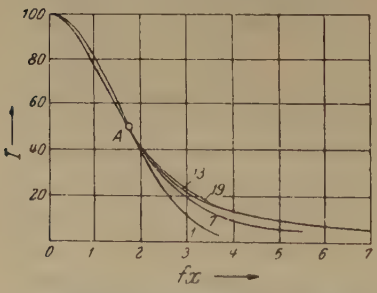


Abb. 17. Formvergleich für spaltverschmierte Streukurven von Scheibchen aus 1, 3, 7, 13 und 19 Kugeln.

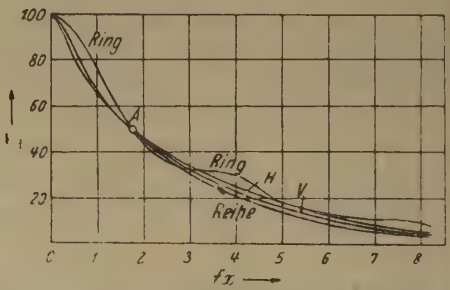


Abb. 18. Formvergleich für spaltverschmierte Streukurven von Teilchen aus 12 Kugeln, und zwar: geradlinige Reihe, Viertelkreis, Halbkreis und Ring.

Diese eingangs als „Spaltverschmierung" bezeichnete Konstruktion ist verhältnismäßig mühsam, weil für jede zu verschmierende Kurve derartige Schnitte für zahlreiche Ablenkungswinkel gezeichnet und ausgemessen werden müssen. Sie ist an allen Kurven durchgeführt worden. Abb. 14 bringt die Ergebnisse für die ∞-einfache Reihe, ∞-Doppelreihe und ∞-Spirale. In allen Fällen, wo die maximale Ordinate endlich ist, wurden die Kurven anschließend, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, durch Abszissentransformation mit jenem Punkt zur Deckung

Tabelle 9. Geradlinige Kugelreihen.
Spaltverschmiert und bei $J = 50$ durch Abszissentransformation zur Deckung gebracht.

Zahl der Kugeln	1	2	3	4	6	10	12
J	$0{,}5\,x$	$0{,}7\,x$	$0{,}825\,x$	$0{,}936\,x$	$1{,}13\,x$	$1{,}47\,x$	$2{,}16\,x$
98	0,325	0,324	0,27	0,197	0,141	0,10	0,06
95	0,50	0,48	0,41	0,37	0,29	0,18	0,11
90	0,71	0,68	0,597	0,56	0,50	0,33	0,22
80	1,03	0,99	0,90	0,84	0,81	0,65	0,48
70	1,28	1,24	1,19	1,09	1,06	0,99	0,80
60	1,50	1,47	1,45	1,40	1,38	1,33	1,21
50	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
40	1,98	2,06	2,12	2,17	2,26	2,39	2,59
30	2,25	2,47	2,51	2,70	2,90	3,37	3,65
20	2,60	2,97	3,30	3,45	3,75	4,59	5,07
10	3,02	3,72	4,32	4,42	5,10	6,12	7,67
5	3,37	4,40	4,75	5,15	6,15	7,75	9,55

Tabelle 10. Doppelreihen von Kugeln.
Spaltverschmiert und bei $J = 50$ durch Abszissentransformation zur Deckung gebracht.

Zahl der Kugeln	4	6	8	12
J	0,94x	0,111x	0,132x	0,157x
98	0,30	0,30	0,27	0,22
95	0,47	0,46	0,45	0,39
90	0,67	0,66	0,66	0,60
80	0,99	0,95	0,95	0,89
70	1,26	1,20	1,22	1,17
60	1,51	1,47	1,48	1,46
50	1,75	1,75	1,75	1,75
40	2,00	2,02	2,11	2,15
30	2,35	2,37	2,62	2,73
20	2,85	3,02	3,33	3,58
10	4,17	4,35	4,72	5,04
5	5,61	6,35	6,95	7,60

gebracht, dessen Ordinate gleich ist der halben maximalen Ordinate. Darstellung in den Abb. 15 bis 18 sowie den Tab. 9 bis 12.

Die Auswertung der Röntgendiagramme.

Hat man ein Röntgenkleinwinkeldiagramm eines verdünnten kolloiden Systems mit spaltförmigen Blenden hergestellt, so ist es normal zur Spur des Primärstrahles, am besten in der Mitte des Bildes durchzuphotometrieren, und die Photometerkurve auf Intensität umzuzeichnen.

Zum Unterschied von der Photometerkurve wollen wir diese Umzeichnung als Intensitätskurve bezeichnen.

Voraussetzung für alle Anwendbarkeit der spaltverschmierten Kurve als der theoretischen Grundlage ist nur, daß, wie sich aus obigem ergibt, der Abstand bis zu den Enden des Primärstrahles groß genug ist. Man kann dem Röntgendiagramm unmittelbar ansehen, ob die Bedingung erfüllt ist: der Bereich der photometrierten Geraden, in welchem eine merkliche Streuung vorhanden ist, muß kürzer sein als die Länge der Primärstrahlspur.

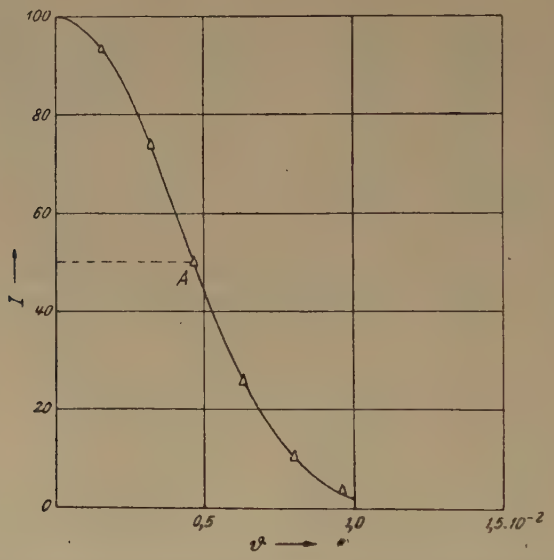


Abb. 19. Streukurve einer Edestin-Lösung. Die eingezeichneten Punkte stellen die experimentelle Messung dar, die Kurve ist theoretisch unter Annahme einer Kugelgestalt berechnet.

Die Intensitätskurve, wofür die an einer Edestinlösung gewonnene, in Abb. 19 dargestellte ein Beispiel geben möge,[16] enthält als Abszisse einen ϑ-Maßstab und als Ordinate willkürliche Einheiten. Um nun mit den theoretischen spaltverschmierten Kurven zu vergleichen, wird man an der Intensitätskurve zwei Transformationen vornehmen: das Maximum der Intensität bei $\vartheta = 0$ wird willkürlich auf 100 gebracht und der Punkt A mit der Ordinate 50 wird auf den gleichen Abszissenwert gebracht wie die entsprechenden Punkte A in den theoretischen Kurven der Abb. 15 bis 18. Betrachten wir zunächst den hier vorliegenden einfachsten Fall, daß sich die Kurve dann mit der theoretisch für die Kugel berechneten (Abb. 15) deckt. Aus einer Übereinstimmung der beiden

[16] Die Messung entstammt einer noch unveröffentlichten Untersuchung gemeinsam mit *A. Sekora*.

Tabelle 11. Scheibchen aus Kugeln.
Spaltverschmiert und bei $J = 50$ durch Abszissentransformation zur Deckung gebracht.

Zahl der Kugeln	1	7	13	19
J	0,5x	1,116x	3,072x	3,685x
98	0,325	0,35	0,29	0,31
95	0,50	0,555	0,46	0,495
90	0,71	0,745	0,65	0,69
80	1,03	1,015	0,93	0,975
70	1,28	1,27	1,20	1,245
60	1,50	1,515	1,455	1,50
50	1,75	1,75	1,75	1,75
40	1,98	2,035	2,055	2,06
30	2,25	2,405	2,455	2,505
20	2,60	2,925	3,13	3,165
10	3,02	3,875	4,775	4,675
5	3,37	5,50	6,65	6,575

Tabelle 12. Reihe aus 12 Kugeln verschiedener Form.
Spaltverschmiert und bei $J = 50$ durch Abszissentransformation zur Deckung gebracht.

Form	Reihe geradlinig	Viertelkreis	Halbkreis	Ring
J	1,4x	1,51x	1,59x	1,85x
98	0,13	0,14	0,145	0,23
95	0,20	0,255	0,24	0,40
90	0,302	0,39	0,36	0,61
80	0,54	0,605	0,575	0,915
70	0,865	0,89	0,835	0,18
60	1,26	1,27	1,225	1,445
50	1,75	1,75	1,75	1,75
40	2,30	2,35	2,45	2,175
30	3,00	3,17	3,375	3,875
20	4,10	4,325	4,675	4,81
10	5,70	6,125	6,425	7,525
5	7,10	7,65	8,05	8,635

Formen folgt also die Kugel*gestalt*. Um auch die Kugel*größe* zu berechnen, brauchen wir nur festzustellen, welcher x-Wert der theoretischen Kurve welchem ϑ-Wert der experimentellen Kurve entspricht. In den Abb. 15 bis 18 sind die Intensitäten gegen $f\,x$ aufgetragen, wobei f jener aus den Tab. 9 bis 12 ersichtliche Faktor ist, mit welchem multipliziert werden mußte, um den Formvergleich vornehmen zu können. In unserem Fall der Einzelkugel ist $f = 0{,}5$ (Tab. 9). Der Punkt A hat nun in der theo-

retischen Kurve (Abb. 15) den Abszissenwert $f\,x = 1{,}75$, also $x = 3{,}5$. Anderseits gehört in der experimentellen Intensitätskurve (Abb. 19) zum Punkt A halber maximaler Höhe der Abszissenwert $\vartheta = 0{,}47 \cdot 10^{-2}$. Nun gilt:

$$x = \frac{8\pi r \vartheta}{\lambda} \text{ also } 3{,}5 = \frac{8\pi r \cdot 0{,}47 \cdot 10^{-2}}{\lambda}.$$

Daraus erhalten wir: $r = 45{,}6$ Å. Mit einer Dichte von $d = 1{,}30$ erhält man daraus in Übereinstimmung mit den Angaben von *The Svedberg*[17] ein Molekulargewicht von $M = 311000$.

Im allgemeinen wird nun die Form mit der Kurve für die Kugel nicht übereinstimmen und man hat dann nach Durchführung der angegebenen Transformation der experimentellen Kurve mit allen anderen spaltverschmierten Kurven zu vergleichen. Nach Feststellung der Form erfolgt die Bestimmung der Größe stets in analoger Weise wie eben beschrieben.

Die Abb. 15 bis 18 vermitteln einen unmittelbaren Eindruck von der Möglichkeit, Unterscheidungen der Form vorzunehmen. Wir erkennen ohne weiteres, daß bei langgestreckten Teilchen das Achsenverhältnis annähernd angebbar ist, daß sich langgestreckte Stäbe von Bändern erheblich unterscheiden u. a. m. Anderseits sind die Unterschiede zwischen geraden und verkrümmten Kugelreihen endlicher Länge gering. Man sieht, daß die Möglichkeit, Differenzierungen der Form vorzunehmen, durchaus von der Präzision der experimentellen Grundlagen abhängt. Da in dieser Hinsicht gegenüber dem derzeitigen Stande wesentliche Fortschritte möglich sind — und auch den Gegenstand unserer Bemühung darstellen —, scheint es uns zweckmäßig, heute auf eine eingehende Diskussion über die Unterscheidungsmöglichkeiten der Form zu verzichten. Sie soll anläßlich der Mitteilung von Versuchen, unter Berücksichtigung des jeweiligen Standes der Meßgenauigkeit, geführt werden.

Häufig wird die Fragestellung dadurch verändert, und zwar erleichtert, daß von den zu untersuchenden Teilchen bestimmte Gewichts- oder Formdaten vorliegen, z. B. das Molekulargewicht bei Eiweißstoffen, die Form und Größe der Grundbausteine bei Fadenmolekülen usw. Dadurch kann oft die Leistungsfähigkeit der Kleinwinkelmethode hinsichtlich der noch fehlenden Größen beträchtlich erhöht werden.

Über weitere bereits vorliegende experimentelle Ergebnisse wird in Kürze berichtet.

Zusammenfassung.

1. Kurze Einführung in den Stand der Röntgen-Kleinwinkel-Forschung und Diskussion der bestehenden Möglichkeiten, mit anderen Methoden

[17] *The Svedberg* und *K. O. Pedersen*, Die Ultrazentrifuge, S. 348. Dresden und Leipzig: Th. Steinkopff. 1940.

zu Aussagen besonders über die Form kleiner kolloider Teilchen zu gelangen.

2. Berechnung der Kleinwinkelstreuung kolloider Teilchen in verdünnten Systemen (d. h. solchen, wo die Abstände der kolloiden Teilchen groß sind im Vergleich zu ihren eigenen Dimensionen) auf Grundlage der *Debye*schen Streutheorie des Molekülgases. Es können auf dieser Grundlage in einfacher Weise die Streukurven für alle aus Kugeln zusammengesetzten Körper bestimmt werden. Im einzelnen wurde die Rechnung für folgende Körper durchgeführt:

a) Kugelreihen aus 2, 3, 4, 6, 10, 12 und ∞-vielen Kugeln als Ersatz für langgestreckte Teilchen.

b) Doppelkugelreihen aus 4, 6, 8, 12 und ∞-vielen Kugeln als Ersatz für langgestreckte bandförmige Teilchen.

c) Scheibchen aus 7, 13 und 19 Kugeln.

d) Reihen aus 12 Kugeln in Form eines Halbkreises, Viertelkreises und Ringes, als Ersatz für verkrümmte Teilchen.

e) ∞-lange Spirale, ebenfalls als Ersatz für verwundene, sehr langgestreckte Teilchen.

3. Die Anwendung spaltförmiger Blenden bedingt bestimmte Veränderungen der Streukurven, die auf graphischem Wege ermittelt werden. Zum Vergleich der Formen ist eine Transformation der Kurven in der Abszissenrichtung erforderlich, die an den „Grundkurven" sowie den „spaltverschmierten" Kurven durchgeführt wird. Das Material wird in Form von Tabellen und Kurven niedergelegt.

4. Das Vorgehen bei der Auswertung der Röntgendiagramme wird an Hand der Streukurve des Edestins kurz besprochen.

Die mühsame Durchrechnung wurde mir zum größten Teil von Frau Dr. *A. Sekora* und Herrn *J. Vitek* abgenommen, denen ich für diese Hilfe bestens danke.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. *Bücher* für die freundliche Überlassung des Edestinpräparates.

Isopolymorphie bei 1,2,4-Chlor- und 1,2,4-Bromdinitrobenzol.*

Von

Maria Brandstätter.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 27. März 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Zwischen 1,2,4-Chlordinitrobenzol (A) und 1,2,4-Bromdinitrobenzol (B) wurde von *Boldyrew*[1] auf Grund kristallographischer Untersuchungen Isomorphie festgestellt. Da beide Substanzen mehrere Modifikationen besitzen, wurde mit Hilfe der Mikromethoden von *A. Kofler*[2] untersucht, wie weit die Mischbarkeit sich auch auf instabile Formen erstreckt. Das Ergebnis ist, daß fast jede der instabilen Modifikationen von B einer instabilen Form von A entspricht. Es konnten übereinander *vier vollständige Mischkristallreihen* (Typ I) festgestellt werden. Außerdem existieren noch zwei Reihen, wovon die eine nur bis über die Hälfte des Zustandsdiagramms thermoanalytisch bestimmbar war; die andere konnte nur im Kontaktpräparat beobachtet, aber infolge allzu rascher Umwandlung in höher schmelzende Mischkristalle nicht näher untersucht werden.

Das System weist also außerordentlich enge Verwandtschaftsbeziehungen auf und stellt einen bisher noch nicht beobachteten *hohen Grad von Isopolymorphie* dar.

---

*) Diese Arbeit wurde im Feber 1944 bei der Zeitschrift „Physikal. Chemie" eingerichtet und konnte dort aus kriegsbedingten Gründen nicht erscheinen.

[1] Z. Kristallogr. **51**, 294; z. n. Beilstein 1. Erg. Bd. V, 138.

[2] Z. physik. Chem. (A) **187** (1941); Z. Elektrochem, **47**, 810, (1941); Naturwiss. **31**, 555 (1943); *L. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen. Z. Ver. Dtsch. Chem. Beih. 46 (1942).

1,2,4-Chlordinitrobenzol.

I 51°, II 43°, III 40°, IV 35°, V 28°, VI 27°, VII 22°.

Von der Substanz waren bisher drei Modifikationen bekannt.[3] Neu gefunden wurden III, IV, V und VII.

Bei Auflegen eines geschmolzenen Präparates auf einen eisgekühlten Metallblock entstehen die zwei tiefst schmelzenden Modifikationen nebeneinander. Modifikation VII bildet sich von zahlreichen Keimen aus in derben Prismen, die rasch wachsen, VI dagegen tritt nur ver-

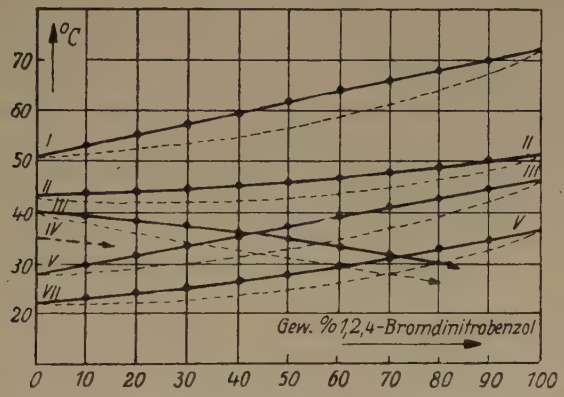


Abb. 1. 1,2,4-Chlordinitrobenzol : 1,2,4-Bromdinitrobenzol.

einzelt in träg kristallisierenden feinen Strahlenbündeln auf. An den Kristallen von VI induziert sich III in Form derbstrahliger Sphärolithe mit zugespitzten Enden und kristallisiert langsam unter Umwandlung der beiden anderen Modifikationen. Modifikation IV bildet sich häufig bei Kratzen mit der Nadel am Deckglasrand nach vorheriger Abkühlung, sicher immer durch Impfen mit 1,3-Dinitrobenzol. Sie bildet strahlige Aggregate mit rasch fortwachsender Kristallisationsfront. Auf ihr entstehen wieder von zahlreichen Keimen aus rosettenartige Kristalle von II. Modifikation V wurde im Kontaktpräparat mit 1,2,4-Dinitrotoluol gefunden, mit dem sie nach Typ I isomorph ist. Sie kristallisiert in Form derber Stengel.

1,2,4-Bromdinitrobenzol.

I 72°, II 51°, III 46°, IV 41°, V 36°.

Die Polymorphie war bisher unbekannt.

Bei raschem Abkühlen der Schmelze entsteht immer die instabile

[3] *A. H. R. Müller*, Z. physik. Chem. **86**, 177 (1914); *K. Schaum, K. Schaeling, F. Klausing*, Liebigs Ann. Chem. **411**, 161 (1916).

Modifikation V in Form derber Prismen. Daneben bilden sich manchmal wenige Keime von IV als kleine Nadelbüschel, die sich nach Wegschmelzen von V sehr langsam vergrößern und bei 41° schmelzen. Form II und III konnten nur auf Umwegen in der Schmelze erzeugt werden; II im Kontakt mit 1,2,4-Chlordinitrobenzol II, mit dem sie eine Mischkristallreihe bildet und III im Kontakt mit 2,4-Dinitrotoluol, das mit dieser Substanz isomorph ist. Modifikation II kristallisiert in mehr plattenartigen Aggregaten, III in derben Stengeln.

Die Darstellung der Mischkristallisate der verschiedenen Modifikationen war häufig nur mit Hilfe der Kontaktmethode[2] möglich, wobei auch andere Substanzen (z. B. 2,4-Dinitrotoluol, 1,3-Dinitrobenzol) als Kristallisationsanreger herangezogen wurden. Die im Diagramm wiedergegebenen Mischkristallreihen wurden bei verschiedenen Versuchsbedingungen bestimmt. 1,2,4-Chlordinitrobenzol wird im Folgenden mit A, die Bromverbindung mit B bezeichnet, die entsprechende Modifikation als römische Ziffer dahintergesetzt. Zwischen die korrespondierenden Modifikationen ist, soweit *vollständige Mischkristallreihen* realisierbar waren, ein Gleichheitszeichen gesetzt.

Gewichtsprozent Bromdinitrobenzol	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
A I = B I Schmp. ..	51	52,5	55	57	59	61	63	65	68	70	72
A II = B II	43	43,5	44	44,5	45	46	46,5	47,5	49	50	51
A III	40	39	38	37	36	34,5	33	32			
A V = B III.....	28	30	31,5	33,5	35	37	39	41	43	44,5	46
A VII = B V	22	23	24	25	26	27,5	29	31	32	34	36

Die einzelnen Mischungsreihen wurden zuerst an Kontaktpräparaten der Reinsubstanzen beobachtet und dann quantitativ an Gemischen bestimmt.

Mischkristallreihe $A\,I = B\,I$: Die Feststellung vollständiger Mischbarkeit zwischen den beiden stabilen Formen ist naturgemäß am leichtesten. Man impft bei einem vollständig geschmolzenen Kontaktpräparat auf der Seite von B mit Kristallen dieser Substanz und beobachtet bei Abkühlung ein isomorphes Fortwachsen der Kristalle in der Schmelze von A. Neuerliches Erwärmen zeigt unter dem Mikroskop das übliche Verhalten von Typ I, nämlich den Schmelzbeginn in der reinen Komponente A und allmähliches Auflösen der Mischkristalle.

Flächenpräparate der Gemische werden ebenfalls zur Erzeugung dieser Mischkristallreihe mit B geimpft (Abkühlen unter 50°), wobei sich ein völlig einheitliches Kristallisat bildet.

Mischkristallreihe $A\,II = B\,II$: Um im Kontaktpräparat das isomorphe Durchwachsen der Mischzone beobachten zu können, geht man am besten in folgender Weise vor. Ein vollständig geschmolzenes Prä-

parat wird auf einen Metallblock gelegt und auf der Seite von A mit Kristallen von 1,3-Dinitrobenzol geimpft. Es bildet sich die sehr rasch kristallisierende Form A IV, auf der sofort Kristalle von A II entstehen. Gleich nach Beginn der Kristallisation legt man bei 35° auf den Heiztisch, so daß A IV schmilzt und nur A II weiterwächst. Dieses bringt nun auch die Schmelze von B zur Kristallisation. Ist das ganze Präparat in dieser Form erstarrt, so kann man A II schmelzen und durch neuerliches Abkühlen nun B II in der Schmelze von A weiterwachsen lassen.

Zur Darstellung einheitlicher Mischkristallisate dieser Form verfährt man genau so, es wird nur an Stelle von reinem B im Kontaktpräparat das zu bestimmende Gemisch genommen. Bei Gemischen mit großem B-Gehalt bilden sich manchmal zuerst spontan Mischkristalle der Reihe A VII = B V, die dann eben von denen der Reihe II umgewandelt werden bzw. vorher schmelzen.

Mischkristallreihe *A III:* Modifikation A III konnte im Kontaktpräparat nicht zum Durchwachsen gebracht werden, weil die korrespondierende Form von B unter B V liegt, diese aber im Gegensatz zu der Mischungsreihe III sehr kristallisationsfreudig ist und sich schon spontan bildet, ehe überhaupt Keime von A III in der Schmelze vorhanden sind. So konnte also nur der Schnittpunkt dieser Reihe gegen die A VII = B V-Mischkristallreihe mit 31° bestimmt werden.

Die Herstellung der Mischkristallisate der Reihe A III war einigermaßen schwierig, da A III sehr träge kristallisiert und inzwischen meist andere Modifikationen die Präparate zum Erstarren bringen. Als Kristallisationsanreger wurde ein Gemisch von A mit 20% 2,4-Dinitrotoluol verwendet, das spontan Mischkristalle des A III-Typs bildet. Es wurden also Kontaktpräparate dieser Mischung mit den verschiedenen Gemischen von A und B hergestellt und nach vorherigem Durchschmelzen sich selbst überlassen. A III bildet sich spontan in dem A + 20% Dinitrotoluolgemisch und bringt auch allmählich die Schmelze der zu bestimmenden Mischung einheitlich zum Erstarren. Bei zunehmender Konzentration von B wird die Kristallisationsfreudigkeit dieser Mischkristalle immer geringer, bis 70% Zusatz konnten die Schmelzpunkte jedoch eindeutig bestimmt werden.

Mischkristallreihe *A V = B III:* Wie schon bei der Beschreibung der Einzelsubstanzen ausgeführt wurde, sind diese zwei korrespondierenden Formen nur im Kontakt mit 2,4-Dinitrotoluol zu erhalten. Man läßt also am Rande des Kontaktpräparates auf der Seite von B wenig Schmelze von Dinitrotoluol zufließen, bringt dieses zum Erstarren und sieht nun die Kristalle einheitlich durch das ganze Präparat durchwachsen. Die Kontaktzone zwischen A V und B III zeigt Isomorphie nach Typ I.

In den einzelnen Gemischen wird diese Kristallform in derselben Art erzeugt, man stellt ein Kontaktpräparat von Dinitrotoluol mit dem Gemisch her und läßt vom Dinitrotoluol ausgehend das Präparat erstarren. Es entstehen dabei die Mischkristalle der A V = B III-Reihe.

Mischkristallreihe *A VII = B V:* Diese Mischkristallreihe ist wieder auf einfache Weise zu erhalten. Legt man ein geschmolzenes Kontaktpräparat auf einen eisgekühlten Metallblock, so bilden sich in beiden Substanzen spontan die korrespondierenden Formen A VII bzw. B V, in der Mischzone treten Mischkristalle dieser Reihe auf. Bei Erhitzen und Wiedererstarren kann man das isomorphe Fortwachsen nach Typ I beobachten.

In den Gemischen erzeugt man diese Kristallform einfach dadurch, daß die geschmolzenen Flächenpräparate auf einen eisgekühlten Metallblock gelegt und spontaner Kristallisation überlassen werden.

Es bleiben also von A zwei Modifikationen (IV und VI) übrig, deren korrespondierende Formen bei B nicht eindeutig nachgewiesen werden konnten. A IV sieht man im Kontaktpräparat wohl manchmal ein Stück weit in die Schmelze von B vorwachsen, so daß sicher mit einer isomorphen Mischkristallreihe gerechnet werden kann, es tritt aber immer sofort Umwandlung in die Mischkristallreihe A II = B II ein, so daß nähere Bestimmungen ausgeschlossen waren. Ebenso konnte eine von A VI ausgehende Mischkristallreihe nicht nachgewiesen werden, weil schon die Darstellung dieser Modifikation nicht immer gelingt und zum anderen A VI Keimbildner für A III ist und rasch umgewandelt wird.

Über die Acetylierung von Adrenalin.

(1. Mitteilung über Studien auf dem Gebiete der Phenylalkanolamine.)

Von

H. Bretschneider.

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Innsbruck.*

(Eingelangt am 11. Mai 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Durch Acylierung von körpereigenen und körperfremden therapeutisch wichtigen Verbindungen lassen sich bekanntlich bedeutsame Änderungen in pharmakologischer Hinsicht erzielen, und zwar sowohl was die Änderung der Wirkungsdauer als auch was die Änderung der Wirkungsqualität betrifft. Es sei hier nur kurz an folgende, am Sauerstoff acylierte Stoffe erinnert: Acetylcholin, Acetylaneurin (Vitamin B_1), Tokopherolacetat; ferner die veresterten Steroidhormone Oestradiolbenzoat, Testosteronpropionat und Desoxycorticosteronacetat. Als körperfremder Stoff sei das Diacetylmorphin, als am Stickstoff acetylierte Verbindung das bekannte Sulfonamid Albucid erwähnt.

Merkwürdigerweise sind vom Adrenalin (Formel I) dem am längsten bekannten Hormon, fast keine kristallisierten Acylderivate beschrieben worden; unseres Wissens ist nur ein 3,4,N-Tribenzolsulfoderivat des Adrenalins bekannt, welches vor langer Zeit von *Friedmann*[1] dargestellt wurde. *Öppinger* und *Vetter*[2] beschreiben ein Tetra-(2,4-dichlorbenzoyl)-1-adrenalin, während *Kanao*[3], ausgehend von dem schwer zugänglichen Diacetoxy-protocatechu-aldehyd, ein 3,4-Diacetyl-adrenalin-hydrochlorid synthetisierte. Gut definierte, kristallisierte und eventuell für thera-

* Diese Arbeit wurde in einem Laboratorium der wissenschaftlichen Abteilung der Firma C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim a. Rh., in den Jahren 1941 bis 1944 ausgeführt. Es sei auch an dieser Stelle der Direktion der Firma für die Genehmigung zur Veröffentlichung gedankt.

[1] Chem. Zbl. **1906** II, 1618; *v. Fürth*, Mh. Chem. **24**, 278 (1903).

[2] Med. u. Chem. **IV**, 363 (1942), Verlag Chemie.

[3] J. pharmac. Soc. Japan **49**, 3 (1929); vgl. Chem. Zbl. **1929** I, 2974.

peutische Zwecke in Betracht kommende Acetyl- oder Benzoylderivate sind, ausgehend vom Adrenalin oder Adrenalon selbst, anscheinend noch nicht dargestellt worden.

Zur Darstellung des racemischen Tetraacetyl-adrenalins (Formel II) wurde Adrenalinbase der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Pyridin bei Raumtemperatur unterworfen (Versuch 1). Bei der Aufarbeitung des Ansatzes muß die besonders im alkalischen Medium sehr leicht eintretende Verseifung der Phenolacetylgruppen berücksichtigt werden. Nur unter dieser Voraussetzung gelingt es in guter Ausbeute, ein neutrales, harzartiges Reaktionsprodukt zu fassen, das aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln, jedoch nicht immer ganz leicht kristallisiert. Die feinen, bei 103 bis 105° schmelzenden Nädelchen geben die für die Formel des Tetraacetates $C_{17}H_{21}O_7N$ stimmenden Analysenwerte. Die Verbindung ist bei Zimmertemperatur in Wasser zu etwa 1 : 1000 löslich und kann bei gutem Hochvakuum unzersetzt destilliert werden. Dies steht im scharfen Gegensatz zum Verhalten der freien Adrenalinbase, welche unter gleichen Bedingungen völlige Zersetzung erleidet.

Ein Umwandlungsprodukt des Tetraacetyl-adrenalins, das *3,4,N-Triacetoxy-phenyl-vinyl-methylamin* (Formel III), das als Bezugssubstanz für weitere Arbeiten eine gewisse Bedeutung erlangte, wurde erhalten, als man das Adrenalin-tetraacetat enthaltende Rohprodukt der Essigsäureanhydrid-Pyridin-Einwirkung bei schlechterem Vakuum (etwa 5 mm) der Destillation unterwarf (Versuch 2). Es wird dabei die in der Seitenkette befindliche O-Acetylgruppe als Essigsäure abgespalten. Denn die Analyse der bei 112° schmelzenden Verbindung, deren Reinigung vielleicht infolge der Beimengung eines Stereomeren etwas langwierig ist, gibt die der Formel $C_{15}H_{17}O_5N$ entsprechenden Werte. Die neutral reagierende Verbindung ist in Wasser sehr schwer löslich. Gegen Tetranitromethan und Kaliumpermanganat in Aceton zeigt sich qualitativ ein deutlich ungesättigtes Verhalten, welches quantitativ sich durch die Hydrierung am Palladium-Kohlekontakt feststellen ließ. Die Aufarbeitung der Hydrierung ergab einen bei 109 bis 111° schmelzenden Stoff, welcher im Gemisch mit dem Ausgangsmaterial eine deutliche Schmelzpunktdepression zeigte, sich aber bei der Mischprobe mit dem aus *Epinin* (Formel X) und Essigsäureanhydrid erhaltenen gleich hoch schmelzenden *3,4,N-Triacetoxy-epinin* = *β*-(3,4-Diacetoxy-phenyl)-acetyl-methylamino-aethan (Formel IX) als identisch erwies (Versuch 3).

Im Zusammenhang mit dem eben erwähnten 3,4,N-Triacetoxy-phenyl-N-methyl-vinyl-amin sei ein anderer ungesättigter Körper besprochen, welcher bei verschiedenen Reaktionen, stets jedoch nur in geringer Ausbeute, erhalten wurde; erstmals wurde er nach einer Reaktion von Essigsäureanhydrid mit Adrenalin (ohne Pyridin) beobachtet (Versuch 4). Die unter Zersetzungs-

erscheinungen verlaufende Destillation (bei 2 mm) der aus bicarbonatalkalischer Lösung gewonnenen ätherlöslichen Anteile der Reaktion lieferte ein bei 200° Badtemperatur übergehendes Harz, aus welchem in geringer Ausbeute ein bei 176 bis 177° schmelzendes Kristallisat isoliert werden konnte. Obwohl die Arbeiten über diese Verbindung aus äußeren Gründen noch nicht abgeschlossen werden konnten, sei das bisher vorliegende Material und die sich daraus für die Konstitution der Verbindung ergebenden Vermutungen mitgeteilt. Die Verbindung verhält sich bei der qualitativen Prüfung auf ihren Sättigungszustand gegen Tetranitromethan und Kaliumpermanganat in Aceton so ungesättigt wie das vorhin beschriebene 3,4,N-Triacetoxy-phenyl-N-methyl-vinyl-amin und zeigt wie dieses keine basischen Eigenschaften, muß also am Stickstoff acyliert sein. Die C,H,N-Analyse stimmt besser auf die Formel $C_{13}H_{15}O_4N$ als auf die um einen Acetylrest reichere Formel $C_{15}H_{17}O_5N$, welche der Analyse nach aber doch noch nicht ganz auszuschließen ist. Durch Essigsäureanhydridbehandlung und anschließende Vakuumdestillation läßt sich die Verbindung in das 3,4,N-Triacetoxy-phenyl-vinyl-methylamin überführen. Sollte die Formel $C_{13}H_{15}O_4N$ für die bei 177° schmelzende Verbindung zutreffend sein, so erfolgte bei der Essigsäureanhydridbehandlung eine Acetylierung, und zwar wahrscheinlichst am Sauerstoff, da das Ausgangsmaterial, wie wir annahmen, am Stickstoff ja bereits acetyliert ist. Die Verbindung sollte demnach ein 3-Oxy-4,N-Diacetoxy-phenyl-N-methyl-vinyl-amin sein oder die stellungsisomere 3,N-Diacetoxy-4-oxy-Verbindung (Formel IV). Die mögliche Bildungsweise einer solchen Verbindung sei vorerst nicht diskutiert, noch auch mögliche andere Konstitutionsformeln, die uns derzeit aber weniger wahrscheinlich erscheinen (Versuch 4).

Im Anschluß seien einige Versuche besprochen, die mit dem Ziel unternommen wurden, *partiell am Sauerstoff acetylierte* Verbindungen des Adrenalins oder seiner Ketobase dem Adrenalon (Formel V) herzustellen, obgleich das Ziel eigentlich nicht erreicht wurde. Es fiel nämlich dabei für spätere Arbeiten wesentliches Beobachtungsmaterial an. Als Hauptursache, welche die Isolierung partiell acetylierter Verbindungen vereitelte, wurde die Tatsache erkannt, daß in unseren Reaktionsprodukten Gemische verschieden weit acetylierter Verbindungen vorlagen; die Trennung derselben über die Chlorhydrate mit ihren zur Charakterisierung nicht sehr geeigneten Zersetzungspunkten ist nicht leicht, in gleichem ist eine Trennung nach Umwandlung in Basen infolge der leichten Verseifbarkeit der Phenolacetylgruppen und obendrein infolge des Eintretens von Acylwanderungen O—N schwierig durchzuführen. Wird hingegen die Bildung eines einheitlichen Reaktionsproduktes forciert, so tritt auch Acylierung am salzartig gebundenen Stickstoff ein.

Zum Beispiel wurde bei der Acetylierung von Adrenalonhydrochlorid (V) mit Acetylchlorid, welche infolge der Schwerlöslichkeit des Chlorhydrates im Acetylchlorid beim Kochpunkt desselben nur langsam vor sich geht, nach völligem Umsatz das nicht mehr basische *3,4,N-Triacetyl-adrenalon* (Formel VI) vom Schmp. 114° erhalten, das auch einfacher durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid herzustellen ist (Versuch 5). Es tritt also schon bei 50° eine Verdrängung der gebundenen

Salzsäure durch den Acetylrest ein, ein Vorgang, welcher von *Franzen*[4] direkt zur Darstellung von N-Acylverbindungen aus den Aminochlorhydraten in allerdings anderen Körperklassen benutzt wurde.

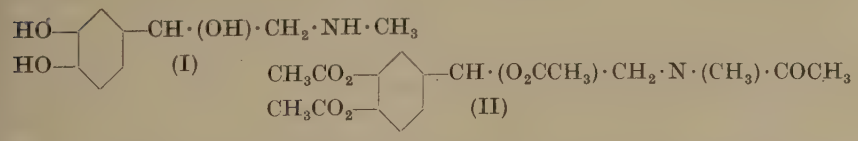
Einen gewissen Erfolg bei den Versuchen, eine partielle Acylierung am Sauerstoff zu erzielen, brachte die kurze Einwirkung von Acetylchlorid auf Adrenalinbase, welche infolge der günstigeren Löslichkeit des Adrenalins in wesentlich früherer Zeit abgebrochen werden konnte als beim vorhin beschriebenen Versuch mit Adrenalonhydrochlorid (Versuch 6). Es gelang durch direkte Kristallisation des zur Trockene verdampften Reaktionsgemisches aus Aceton das Hydrochlorid des *3,4-Diacetoxy-phenyl-N-methylamino-methyl-chlormethan* (Formel VII) in einer Ausbeute von zirka 25% isolieren. Die bei 194° unter Zersetzung schmelzende Substanz gibt Analysenwerte, die der Formel $C_{13}H_{17}O_4NCl_2$ entsprechen, und zeigt Reaktionen, die mit der ihr zugeteilten Formel übereinstimmen. So läßt sie sich mit Kaliumacetat und Essigsäureanhydrid in das oben erwähnte Tetraacetyl-Derivat des Adrenalins (Formel II) überführen. Nach Kochen mit Pyridin und Essigesterextraktion des mit Wasser und Kaliumbikarbonat aufgenommenen Eindampfrückstandes dieser Reaktion kann aus dem Extrakt der gleichfalls schon erwähnte olefinische Körper vom Schmp. 177° der vermuteten Konstitution (Formel IV) erhalten werden. Ein anderes Umwandlungsprodukt des Chlorhydrochlorides, welches bei 175° schmilzt, konnten wir aus länger gestandenen Mutterlaugen der Umkristallisation aus Methanol-Essigester herausarbeiten. Die Konstitution dieser, durch ihre tiefgrüne Eisenchloridreaktion sich als Brenzcatechinderivat erweisenden Verbindung ist nach dem Schmelzpunkt, der Analyse als die eines Adrenalin-O-methyl-aether-hydrochlorides (Formel XI) anzugeben. Ein gleich hoch schmelzender Stoff wurde von *Öppinger* und *Vetter*[2] durch Einwirkung von Salzsäure und Methylalkohol auf das Adrenalin erhalten. — Weitere Umsetzungen des ungemein reaktionsfähigen 3,4-Diacetoxy-phenyl-N-methylamino-methyl-chlormethan-hydrochlorides und eine ergiebigere Darstellungsmethode für diese und andere analoge Verbindungen soll Gegenstand einer späteren Mitteilung sein.

Die weitere Untersuchung der bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Adrenalin erhaltenen Reaktionsprodukte erfolgte nach der Abtrennung des eben beschriebenen Chlorhydrochlorides vom Schmp. 194° durch Verdampfen der Acetonmutterlauge, Aufnahme des Trockenrestes in Wasser und Isolierung der aus kongosaurer, hernach aus der bicarbonatalkalisch gemachten Lösung extrahierbaren Anteile mit Essigester. Die

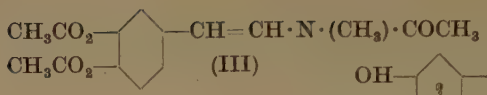
[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2465 (1909).

nichtbasische Fraktion war ein Harz, aus welchem sich nach Acetylierung und Destillation ein kristalliner Stoff gewinnen ließ, welcher sich als identisch mit dem oben erwähnten 3,4,N-Triacetoxy-phenyl-N-methyl-vinyl-amin vom Schmp. 112° (Formel III) zeigte. — Die *basische* Fraktion stellte ebenfalls ein Harz vor, aus welchem sich durch direkte Kristallisation eine Verbindung isolieren ließ, die analysenrein bei 104 bis 105° schmolz. Die Mischprobe mit dem ähnlich schmelzenden Tetraacetylderivat des Adrenalins sowie mit dem Olefin vom Schmp. 112° (Formel III) ergibt deutlich die Verschiedenheit der Stoffe. Die nähere Untersuchung ergab nun überraschenderweise, daß die neue Verbindung im Widerspruch zu ihrer Isolierung keine basischen Eigenschaften mehr besitzt. Qualitative Reaktionen für eine Doppelbindung wurden nicht gegeben. Die Analyse lieferte gut stimmende Werte für eine Summenformel $C_{15}H_{19}O_6N$. Die Verbindung ist bei gutem Hochvakuum unzersetzt destillierbar, das durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhaltene rohe Acetylprodukt derselben lieferte hingegen bei der Destillation unter 1 mm Druck und anschließender Kristallisation das oft erwähnte Olefin von Formel III. Auf Grund dieser Befunde nehmen wir für diese Verbindung die Konstitution eines *3,4,N-Triacetoxy-adrenalins* der Formel VIII an. Der Gang der Gewinnung dieses Stoffes macht es wahrscheinlich, daß seine Vorstufe das hier nicht isolierte und in einer späteren Mitteilung zu beschreibende 3,4-O-Triacetoxy-adrenalin-hydrochlorid ist, das beim Alkalisieren seiner wäßrigen Lösung eine Acylwanderung in das 3,4-N-Triacetoxy-adrenalin erfährt, welches in den Essigester gelangt. In einer anderen Arbeit soll auf weitere Analogiefälle ähnlicher Acylwanderungen O—N zurückgekommen werden, die an Basen dieser Art oftmals von *Bruckner*[5] beobachtet wurde. Sollte die hier gebrachte Vermutung richtig sein, so wirkt das Acetylchlorid auf das Seitenkettenhydroxyl nicht nur chlorierend, sondern auch normal acetylierend ein. — Die Mutterlaugen des 3,4-N-Triacetyl-adrenalins gaben bei der Destillation im Hochvakuum ein Öl, aus welchem sich in schlechter Ausbeute die oben besprochene olefinische Verbindung vom Schmp. 178° herausarbeiten ließ. Über ihre Entstehung läßt sich vor der genauen Festlegung ihrer Konstitution noch kein Bild machen.

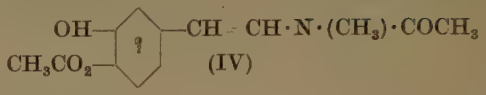
Formel-Übersicht.



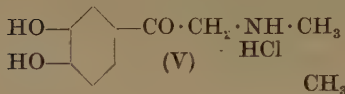
[5] J. prakt. Chem. **143**, 287 (1935); **148**, 118 (1937); Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **273**, 372 (1935); Liebigs Ann. Chem. **518**, 226 (1935).



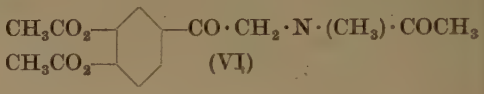
(III)



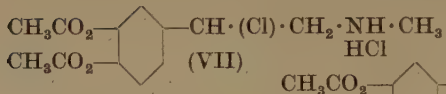
(IV)



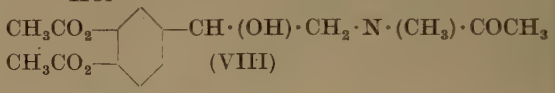
(V)



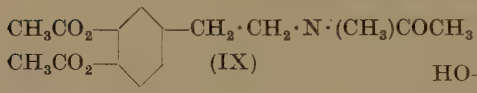
(VI)



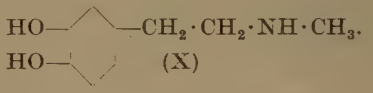
(VII)



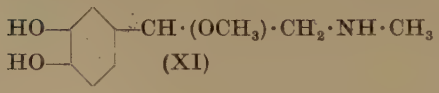
(VIII)



(IX)



(X)



(XI)

Experimenteller Teil.

Versuch 1. Rac. Tetraacetyl-adrenalin (II).

5,49 g rac. Adrenalinbase wurden in 30 ccm abs. Pyridin suspendiert und unter Kühlung mit 20 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Das Gemisch blieb 3 Tage bei Raumtemperatur stehen. Der darauf bei 40° Badtemperatur und 1 mm Vakuum hergestellte Eindampfrest wurde mit 10 ccm Wasser bei 20° gelöst und die Lösung unter Kühlung mit 2,8 ccm eiskalter Salzsäure (konz. Salzsäure mit gleichem Vol. Wasser verdünnt) auf deutlich kongosaure Reaktion gebracht. Man sättigte mit festem Ammonsulfat und zog unter ständiger Einhaltung der kongosauren Reaktion 4mal mit 30 ccm Benzol aus. Die vereinigten Benzolauszüge wurden mit angesäuerter gesättigter Salzlösung, darauf mit kalter halbgesättigter Kaliumbicarbonatlösung geschüttelt. Die Bicarbonatauszüge wurden nach Sättigung mit Salz mit Benzol rückgeschüttelt. Die getrocknete Benzollösung hinterließ ein Harz, welches bei 100° und 1 mm von den letzten Resten Lösungsmittel befreit worden war. 9,93 g Rohprodukt. Die Kristallisation des Rohproduktes gelingt nur, wenn man sich genau an obige Vorschrift seiner Gewinnung hält. Als Kristallisationsmittel eignen sich Gemische von Alkohol, Methylalkohol oder Aceton mit Äther. 9,93 g Rohprodukt aus 10 ccm abs. Al-

kohol und 40 ccm Äther kristallisiert, ergaben 8,9 g Kristalle, welche bei 102 bis 103° schmolzen (Ausbeute 84% d. Th.). Zur Analyse wurde aus Aceton-Äther umgelöst, worauf der konstante Schmp. von 103 bis 105° korr. erreicht wurde.

Die Verbindung zeigt keine Eisenchloridreaktion (Beweis für Veresterung des Brenzcatechinanteiles) und erweist sich gesättigt gegen Tetranitromethan. Sie ist leicht löslich in Essigester, Aceton und Benzol, mäßig schwer in Methanol und sehr schwer in Äther. Sie kann aus der 10fachen Menge heißen Wassers umgelöst werden, ohne daß in größerem Ausmaß Verseifung zu beobachten wäre. Bei Zimmertemperatur beständige wäßrige Lösungen lassen sich aber nur in einer Konzentration von 1 : 1000 bereiten.

Die Hochvakuumdestillation des Tetraacetates läßt sich im Kugelrohr bei einem Vakuum von 10^{-3} mm und einer Luftbadtemperatur von 150 bis 170° durchführen, wobei es als farbloses Öl ohne Zersetzungserscheinungen destilliert. Das mit Hilfe von Aceton-Äther kristallisiert erhaltene Destillat erweist sich als unverändertes Ausgangsmaterial. Rac. Adrenalinbase erleidet unter denselben Versuchsbedingungen völlige Zersetzung.

$C_{17}H_{21}O_7N$ Ber. C 58,11, H 6,03, N 3,99 Gef. C 58,27, H 6,04, N 3,92.

Vorversuche zur partiellen Verseifung der O-Acetylgruppen im Tetraacetyl-adrenalin führten zu keinen kristallinen Reaktionsprodukten. Es zeigte sich, daß unter ganz milden Verseifungsbedingungen (Kaliumbicarbonat in Wasser-Methanol) und Zimmertemperatur die Phenacetylgruppen schon freigelegt werden unter Bildung von in Wasser schwer löslichen, leicht aber in Soda löslichen amorphen Produkten. Bei erhöhter Temperatur werden aber in Wasser leicht lösliche Reaktionsprodukte erhalten. Alle Verseifungsprodukte sind in mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmitteln, wie Essigester, Äther oder Benzol, schwer löslich.

Versuch 2. 3,4,N-Triacetoxy-phenyl-vinyl-methylamin (III).

1,83 g Adrenalinbase wurden mit 10 ccm Pyridin und 6,21 ccm Essigsäureanhydrid wie oben beschrieben, umgesetzt. Nach Stehen über Nacht wurde die Reaktionslösung 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und anschließend im Vakuum von 10 mm und schließlich 1 mm die leicht flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches vertrieben. Das zurückbleibende Harz wurde mit 20 ccm lauem Wasser gelöst und die gegen Lackmus schwach sauer reagierende Lösung mit 5 g Kaliumbicarbonat versetzt. Man schüttelte mit Benzol aus, trocknete die Lösung der Reaktionsprodukte und erhielt 3,38 g an rohem Acetylprodukt als Eindampfrest. Das Produkt enthielt Spuren von Pyridin und konnte

nicht zur Kristallisation gebracht werden, auch auf Impfen mit den nach der Vakuumdestillation wie folgend erhaltenen Kristallen der Verbindung III.

2,11 g des rohen Acetylproduktes wurden in einem Kugelrohr im Vakuum von 1 mm destilliert. Man erhielt bei einer Luftbadtemperatur von 220 bis 230° 1,46 g eines gelben Öles, welches aus wäßrigem Methanol umgelöst kristallisierte. 0,99 g vom Schmp. 105 bis 107°. Durch wiederholtes Umlösen aus abs. Methanol und abs. Äther, schließlich aus Äther allein im Extraktionsapparat, konnte der Schmelzpunkt auf 110 bis 112° erhöht werden. Eine nochmalige Kristallisation ließ ihn unverändert.

$C_{15}H_{17}O_5N$ Ber. C 61,84, H 5,88, N 4,80 Gef. C 61,56, H 6,12, N 4,91.

Acetylbestimmung:

$C_{15}H_{17}O_5N$ Ber. CH_3CO 44,3 Gef. 41,5.

Die Verbindung ist recht leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, schwerer in Methanol und Alkohol und recht schwer in Äther. Auch heißes Wasser vermag sie aufzunehmen. — Eine Eisenchloridreaktion wird von der Verbindung nicht gegeben.

Qualitative Prüfung des Sättigungszustandes: Die auffällige Beobachtung, daß das rohe Acetylprodukt vor der Destillation auch auf Impfen mit den aus dem Destillat gewonnenen Kristallen nicht ansprach, ließ vermuten, daß die Kristalle ihre Bildung einer während der Destillation eingetretenen Zersetzung verdanken. Tatsächlich zeigte sich, daß die Kristalle gegen Permanganat und Aceton sich stark ungesättigt erwiesen im Gegensatz zu dem nicht destillierten Rohprodukt. Auch Tetranitromethan gibt mit den Kristallen eine deutliche Braunfärbung.

Versuch 3. Hydrierung des 3,4,N-Triacetoxy-phenyl-vinyl-methylamin zu 3,4,N-Triacetoxy-epinin = β-(3,4-Diacetoxy-phenyl)-acetyl-methyl-amino-aethan (IX).

582,7 mg 3,4-N-Triacetoxy-phenyl-vinyl-methylamin wurden in 10 ccm Eisessig an 600 mg vorhydriertem Palladium-Kohle-Katalysator in einem Apparat zur quantitativen Hydrierung hydriert. In 5 Stunden wurde die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff bei Zimmertemperatur aufgenommen, worauf die Hydrierung zum Stillstand kam. Zur Aufarbeitung wurde die vom Katalysator befreite Lösung im Vakuum zur Trockene verdampft und der Rückstand bei 10^{-3} mm und einer Luftbadtemperatur von 160 bis 170° im Kugelrohr destilliert. Das kristallin erstarrte Destillat zeigt einen Schmp. von 109 bis 110° (*Kofler*). Die Mischprobe mit dem sehr ähnlich schmelzenden Ausgangsmaterial zeigt eine deutliche Depression (91 bis 97°).

Eine identische Verbindung wurde durch Acetylierung von Epininbase (X) erhalten: 150 mg Epininbase wurden mit 3 ccm Essigsäure-

anhydrid 2 Stunden im Ölbad von 150° erhitzt. Der Eindampfrückstand wurde darauf, wie vorhin beschrieben, im Kugelrohr destilliert. Auch hier erstarrte das Destillat kristallin und zeigte einen Schmp. von 109 bis 111°. Die Mischprobe mit der gleich schmelzenden, durch Hydrierung des Olefins erhaltenen Verbindung lag bei derselben Temperatur.

Versuch 4. Aus Adrenalin erhaltene Verbindung Schmp. 177° (IV?).

0,91 g rac. Adrenalinbase wurden in 2,8 ccm Essigsäureanhydrid bei 70° eingetragen und in einer CO_2-Atmosphäre weitere $7^1/_2$ Stunden erhitzt. Man stellte darauf den Eindampfrest im Vakuum her und gab zur Zerstörung von Anhydridresten 2 ccm Alkohol zu. Der wiederhergestellte Eindampfrest zeigte keine Eisenchloridreaktion. Zur Aufarbeitung wurde in etwa 8 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Kaliumbicarbonat übersättigt und sofort mit Äther erschöpft. 960 mg Ätherauszug, welcher anscheinend nur an Stickstoff acylierte Verbindungen enthält, da weder mit Pikrinsäure noch mit Perchlorsäure Fällungen gegeben wurden. Zur Gewinnung der Kristalle vom Schmp. 177° wird der Ätherauszug bei 2 mm Vakuum im Kugelrohr bei einer Luftbadtemperatur von 190 bis 220° destilliert. Aus 560 mg Harz konnten 370 mg Destillat erhalten werden. Dieses wurde aus Äther-Aceton kristallisiert und ergab 120 mg vom Schmp. 168 bis 169°. Wiederholte Kristallisation aus Essigester-Aceton, schließlich Alkohol und Aceton erhöhte den Schmp. auf 176 bis 177°, wobei aber schon bei 165° ein leichtes Sintern zu bemerken war. Dieses Produkt gelangte zur Analyse.

$C_{13}H_{15}O_4N$ Ber. C 62,64, H 6,07, N 5,62.
$C_{15}H_{17}O_5N$ Ber. C 61,84, H 5,88, N 4,80.
Gef. C 62,18, H 6,20, N 5,53.

Die Verbindung zeigte keine deutliche Farbreaktion mit Eisenchlorid und ist in 7%iger Salzsäure unlöslich. Kaliumpermanganat in Aceton wird von ihr rasch reduziert und mit Tetranitromethan und Chloroform wird eine starke Braunfärbung gegeben.

Umwandlung der Verbindung vom Schmp. 177° in das 3,4,N-Triacetoxy-phenyl-vinyl-methylamin (III): 100 mg der Verbindung Schmp. 177° wurden im Kugelrohr bei 2 mm im Luftbad destilliert, wobei anscheinend geringe Zersetzungserscheinungen auftraten. Das anfänglich wasserhelle Destillat wird nämlich etwas gelblich. Tatsächlich zeigten die aus dem Destillat nach Umlösen aus Aceton-Äther erhaltenen Kristalle einen tieferen Schmp. von 150 bis 155°. Die Acetylierung der in einer Ausbeute von 70 mg erhaltenen Kristalle mit Essigsäureanhydrid ($3^1/_2$ Stunden bei 100°) und anschließende Destillation des Eindampfrückstandes bei

2 mm lieferte ein Öl, das aus Aceton-Äther kristallisiert wurde. Man erhielt 60 mg vom Schmp. 108 bis 109°, identisch mit dem oben beschriebenen 3,4,N-Triacetoxy-phenyl-vinyl-methylamin.

Versuch 5. Einwirkung von Acetylchlorid auf Adrenalonhydrochlorid (V), Bildung von 3,4-N-Triacetyl-adrenalon.

1,10 g Adrenalonhydrochlorid, 10 ccm Acetylchlorid wurden bis zum völligen Umsatz des Ausgangsmaterials (78 Stunden) Rückfluß gekocht. Darauf stellte man den Trockenrest her (1,65 g). — 1,26 g des Eindampfrückstandes wurden mit 5 ccm Wasser aufgenommen und die kongosaure Lösung mit Essigester erschöpft. Man erhielt 1,19 g nichtbasische Anteile in zunächst amorpher Form. Durch Umlösen aus Aceton-Äther, schließlich aus abs. Äther im Extraktionsapparat, erhielt man das Acetylprodukt kristallisiert vom Schmp. 112 bis 114°. Das Triacetat ist leicht löslich in Aceton und Eisessig, ziemlich schwer in Alkoholen und Essigester und noch schwerer in Äther.

Bequemer kann dieselbe Verbindung durch Erhitzen von Adrenalonbase mit Essigsäureanhydrid hergestellt werden: 4,8 g Adrenalonbase wurden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid $2^1/_2$ Stunden auf 125 bis 130° Badtemperatur in einer CO_2-Atmosphäre erhitzt und dann wurde das Reaktionsgemisch zur Trockene verdampft. Durch Umlösen aus Aceton-Essigester erhielt man 7,07 g Triacetylprodukt, welches identisch mit der vorher beschriebenen Verbindung war. (Bei tiefer gehaltener Reaktionstemperatur von etwa 80° ließ sich das Triacetylprodukt in derselben Zeit noch nicht isolieren.)

$C_{15}H_{17}O_6N$ Ber. N 4,56, CH_3CO 42,03 Gef. N 4,76, H_3CO 34,6.

Versuch 6. Einwirkung von Acetylchlorid auf Adrenalinbase (I). Bildung von 3,4-Diacetoxy-phenyl-N-methylamino-methyl-chlormethan-hydrochlorid (VII) und 3,4,N-Triacetoxy-adrenalin (VIII) und Umwandlungsprodukten derselben.

10 g rac. Adrenalinbase wurden mit 100 ccm Acetylchlorid übergossen, wobei schwache Erwärmung und Zusammenbacken der Masse eintrat. Man ließ 10 Minuten stehen und erwärmte darauf unter Rühren am Rückflußkühler bei 50° Badtemperatur 50 Minuten. Nach dieser Zeit lag klare Lösung vor und die Eisenchloridreaktion des Ausgangsmaterials wurde von einer verdampften Probe nicht mehr gegeben. Man verdampfte sofort das überschüssige Acetylchlorid bei 12 mm und 50° Badtemperatur. Der zurückbleibende Syrup, welcher Kristallisationstendenz zeigte, wurde mit 25 ccm Aceton warm digeriert. Die äußerst feine Kristallisation des Hydrochlorides des 3,4-Diacetoxy-phenyl-N-methylamino-methyl-chlormethan (VII) mußte abgeschleudert, mit Aceton gewaschen und auf Ton über Kali getrocknet werden.

4,68 g Rohprodukt. Zur Analyse wurden 1 g in 10 ccm Methanol gelöst, filtriert, das Filtrat mit 20 ccm Essigester versetzt und im Vakuum bis zur starken Kristallisation in gelinder Wärme eingeengt. Nach Wiederholung dieser Maßnahme erhielt man 450 mg vom Schmp. 193 bis 194° unter Zersetzung. Die in Wasser leicht lösliche Verbindung gibt mit Pikrinsäure eine Fällung.

$C_{13}H_{17}O_4NCl_2$ Ber. C 48,46, H 5,32, Cl 22,01 Gef. C 48,64, H 5,41, Cl 21,41.

Aus den Mutterlaugen der Umkristallisation des Chlorhydrochlorides konnte einmal eine Verbindung isoliert werden, die aus Alkohol umkristallisiert einen Schmp. von 175° zeigte. Die tiefgrüne Eisenchloridreaktion deutet auf einen unveresterten Brenzcatechinrest, mit Pikrinsäure gibt die in Wasser leicht lösliche Verbindung keine Fällung und verhält sich demnach wie Adrenalin und nicht wie das eben beschriebene Chlorhydrochlorid. Nach Analyse und Eigenschaften muß das von *Öppinger* und *Vetter*[2] beschriebene Methylaether-adrenalin-hydrochlorid der Formel XI vorliegen.

$C_{10}H_{16}O_3NCl$ Ber. C 51,37, H 6,90, N 6,00, Cl 15,18.
Gef. C 51,78, H 6,76, N 5,79, Cl 14,91.

Überführung des 3,4-Diacetoxy-phenyl-N-methylamino-methyl-chlormethan-hydrochlorides (VII) in das Tetraacetyl-adrenalin (II). 640 mg Chlorhydrochlorid (VII) wurden mit 3 ccm Essigsäureanhydrid und 600 mg geschmolzenem Kaliumacetat 2 Stunden im Ölbad von 75° erhitzt. Man verdünnte den erkalteten Ansatz mit abs. Äther und filtrierte die ausgeschiedenen Salze ab. Das Filtrat wurde im Vakuum zur Trockene verdampft und hinterließ 817 mg eines Harzes, welches folgende Reaktionen zeigte: Keine Basizität gegen wäßrige Pikrinsäure, gesättigten Zustand gegen Kaliumpermanganat und Aceton im Vergleich mit dem Olefin vom Schmp. 112° (III), keine Reaktion auf Halogen und freie Phenolgruppen. Zur Zerstörung von Essigsäureanhydridresten wurde mit Wasser versetzt und längere Zeit geschüttelt. Darauf machte man das Gemisch mit Salzsäure kongosauer und erschöpfte mit Essigester. Die Essigesterauszüge wurden sauer und schließlich neutral gewaschen. Man erhielt so 590 mg nichtbasische Anteile, welche dieselben qualitativen Reaktionen wie das Rohprodukt zeigten. Durch Umkristallisation des Harzes aus Aceton-Äther erhielt man 394 mg Kristalle vom Schmp. 99 bis 101°, welche sich nach der Mischprobe mit dem im Versuch 1 beschriebenen Tetraacetyl-adrenalin (II) als identisch erwiesen. Als man bei einem ähnlichen Ansatz das Filtrat der Kaliumsalze ohne Abtrennung bei 1 mm Vakuum der Destillation direkt unterwarf, erhielt man das 3,4,N-Triacetoxy-phenyl-vinyl-methylamin (III).

Überführung des 3,4-Diacetoxy-phenyl-N-methylamino-methyl-chlormethan-hydrochlorides (VII) in das Olefin vom Schmp. 177° (IV?). 966 mg

Chlorhydrochlorid wurden in 3 ccm Pyridin kochend leicht gelöst und 30 Minuten in gelindem Sieden gehalten. Man stellte den Trockenrest her, verrieb ihn mit Eiswasser und zog nach Kaliumbicarbonatzugabe mit Essigester aus. Man erhielt 668 mg eines Harzes, welches keine Reaktion auf Halogen, wohl aber auf Phenolgruppen mit Eisenchlorid zeigte. Durch Umlösen aus Aceton-Äther erhielt man 111 mg Kristalle vom unkorr. Schmp. 169°, welche sich als identisch mit der im Versuch 4 aus Essigsäureanhydrid und Adrenalin erhaltenen Verbindung vom Schmp. 177° erwiesen. Kürzere Kochdauer scheint die Ausbeute zu erhöhen, doch konnte der Versuch nicht mehr aufgearbeitet werden.

Aufarbeitung der Mutterlaugen des bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Adrenalin erhaltenen 3,4-Diacetoxy-phenyl-N-methylamino-methyl-chlormethan-hydrochlorides. Die verdampften Aceton-Mutterlaugen des Chlorhydrochlorides wurden mit 35 ccm Eiswasser bis zur Lösung geschüttelt und darauf bei eingehaltener kongosaurer Reaktion mit Essigester erschöpft. Die mit festem Bicarbonat entsäuerten Essigesterauszüge hinterließen 2,16 g *nichtbasische Anteile* als Harz. Qualitativ ließ sich ein Chlorgehalt, aber keine Verseifung der Phenacetoxygruppen feststellen. Die Reaktion gegen Tetranitromethan fiel positiv aus. Nach 3stündigem Erwärmen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 100° und anschließender Destillation des von Essigsäureanhydrid befreiten Produktes im Vakuum von 1 mm erhielt man aus 2,16 g Rohharz 1,26 g Destillat, welches nach wiederholtem Umlösen aus Essigester-Äther und Aceton-Äther schließlich 150 mg Kristalle vom Schmp. 100 bis 105 lieferte. Die Kristalle waren nach der Mischprobe identisch mit dem Olefin vom Schmp. 112° (III).

Isolierung des 3,4,N-Triacetyl-adrenalins (VIII). Zur Isolierung der basischen Anteile aus den Mutterlaugen des Chlorhydrochlorides nach der oben besprochenen Entfernung der nichtbasischen Fraktion wurde die stets kalt und kongosauer gehaltene wäßrige Lösung auf festes Kaliumbicarbonat gegossen und sofort mit Essigester erschöpft. Man erhielt 8,25 g Harz in dieser Fraktion. Die qualitativen Reaktionen dieses Rohproduktes zeigten einen deutlichen Halogengehalt, Basizität gegen Pikrinsäure und schwach positive Eisenchloridprobe auf Phenolhydroxyl. In 4%iger Schwefelsäure ist das Harz im Gegensatz zu der nichtbasischen Rohfraktion besser löslich.

7,04 g des Harzes wurden aus Äther-Aceton kristallisiert. Man erhielt 2,56 g Kristalle vom Schmp. 97 bis 99°. Nochmalige Kristallisation aus Aceton und Aceton-Äther erhöhte den Schmp. auf 104 bis 105°. Die Mischprobe mit dem oben beschriebenen Tetraacetyl-adrenalin (I) vom Schmp. 103 bis 105° zeigte deutliche Depression, in gleichem die Mischprobe mit dem bei 112° schmelzenden 3,4,N-Triacetoxy-phenylvinyl-methylamin (III). Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Aceto

wenig in Essigester und noch weniger in Äther. In heißem Wasser ist sie relativ gut mit neutraler Reaktion löslich und scheidet sich schwer daraus wieder wieder ab. Aus der wäßrigen Lösung wird durch Pikrinsäure keine Fällung erzielt. Im Vergleich mit dem 3,4,N-Triacetoxyphenyl-vinyl-methylamin erweist sich die Verbindung als gesättigt gegen Tetranitromethan und Kaliumpermanganat in Aceton. Die Substanz läßt sich im Hochvakuum bei einer Luftbadtemperatur von 150 bis 175° als farbloses Öl unzersetzt destillieren, denn das Destillat lieferte aus Aceton-Äther in guter Ausbeute Kristalle desselben Schmelzpunktes, welcher sich auch nach dem Beimischen des Ausgangsmateriales nicht verändert zeigte. — Nach diesen Reaktionen und der Elementaranalyse liegt das *3,4,N-Triacetyl-adrenalin* vor (VIII).

$C_{15}H_{19}O_6N$ Ber. C 58,24, H 6,19, N 4,53 Gef. C 58,13, H 6,30, N 4,70.

Überführung von 3,4,N-Triacetoxy-adrenalin (VIII) in das 3,4,N-Triacetoxy-phenyl-vinyl-methylamin. 300 mg 3,4,N-Triacetoxy-adrenalin wurden $2^1/_2$ Stunden mit Essigsäureanhydrid auf 90° erhitzt. Der Eindampfrest wurde bei 1 mm Vakuum destilliert und das bei 200° Badtemperatur erhaltene gelbe Öl (177 mg) aus Aceton-Äther umgelöst. Man erhielt 64 mg von noch unreinem 3,4,N-Triacetoxy-phenyl-vinyl-methylamin vom Schmp. 96 bis 101°, dessen Mischprobe mit dem bei 112° schmelzenden Reinprodukt bei 97 bis 103° lag.

Gewinnung des Olefins vom Schmp. 177° (IV?) aus der basischen Rohfraktion. Der Rest der basischen Rohfraktion wurde ohne das 3,4,N-Triacetoxy-adrenalin (VIII) abzutrennen bei 0,01 mm im Kugelrohr destilliert. Man erhielt aus 1,21 g Harz bei 180° Luftbadtemperatur unter Rotfärbung und Zersetzungserscheinungen 710 mg eines hochviskosen Öles, welches aus Aceton-Äther umgelöst 130 mg Kristalle ergab, deren Schmelzpunkt durch weitere Kristallisation auf 177° sich erhöhen ließ. Identisch mit der im Versuch 4 durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Adrenalinbase erhaltenen Verbindung.

Über die partielle Acylierung der Hydroxylgruppe(n) von nicht tertiären Oxyphenyl-aethylamin-Derivaten.

(2. Mitteilung über Studien auf dem Gebiete der Phenylalkanolamine.)

Von

H. Bretschneider.

Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Innsbruck.*

(Eingelangt am 11. Mai 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

In der ersten Mitteilung[1] dieser Untersuchungsreihe wurden Versuche beschrieben, welche eine partielle Acetylierung des Adrenalons und Adrenalins an den Hydroxylgruppen zum eigentlichen Ziele hatten. Dieses Ziel wurde bei dem Umsatz von Adrenalonhydrochlorid mit Acetylchlorid nicht erreicht; unter den angegebenen Bedingungen trat vielmehr eine Verdrängung der salzartig gebundenen HCl durch den Acetylrest ein und als einziges definiertes Reaktionsprodukt konnte nur das nicht mehr basische 3,4,N-Triacetoxy-adrenalon erhalten werden. Bei der Einwirkung von Acetylcholrid auf Adrenalinbase hingegen, welche infolge der günstigeren Löslichkeit des Ausgangsmaterials einen viel rascheren Umsatz und eine kürzere Reaktionsdauer gestattete, glückte es, ein noch nicht an der Aminogruppe, jedoch an den Phenolhydroxylen acetyliertes Adrenalinderivat zu fassen, dessen Seitenkettenhydroxyl aber durch Chlor ersetzt war: Das 3,4-Diacetoxy-phenyl-N-methyl-amino-methyl-chlormethan-hydrochlorid.

Man gewann aus diesen Versuchen den Eindruck, daß die gewünschte partielle Acylierung der Hydroxylgruppen mit Säurechloriden sich in präparativ brauchbarem Ausmaß erzielen lassen müsse, wenn für die

---

* Diese Arbeit wurde in einem Laboratorium der wissenschaftlichen Abteilung der Firma C. H. Boehringer-Sohn, Ingelheim a. Rh. in den Jahren 1941 bis 1944 ausgeführt. Es sei auch an dieser Stelle der Direktion der Firma für die Genehmigung zur Veröffentlichung gedankt.

[1] Diese Zeitschrift, S. 355.

ständige Gegenwart von Salzsäure im Reaktionsgemisch gesorgt wird. Als schädlich für die partielle Acylierung hatten sich erhöhte Temperatur und zu lange Reaktionsdauer erwiesen, weil beide Faktoren die Acylierung am Stickstoff begünstigen.

Es gelang nun auf zwei verschiedene Weisen, die eben als nötig erachteten Bedingungen zu verwirklichen und so ein recht allgemein brauchbares, einfaches Verfahren zur Acylierung der Hydroxylgruppen von Oxyamino-Verbindungen zu entwickeln (*„Salzacylierung"*).

Die eine Möglichkeit (A) bedient sich des für salzartige Stoffe bekannt guten Lösungsvermögens des flüssigen Schwefeldioxyds und besteht in der Einwirkung von Acetylchlorid auf die in flüssigem Schwefeldioxyd gelöste oder suspendierte Base oder deren Chlorhydrat, wobei zweckmäßig bei einer Temperatur von etwa —15° gearbeitet wird und der während der Reaktion noch gebildete Chlorwasserstoff im Ansatz bleibt. Aus dem leicht herzustellenden Eindampfrest des Ansatzes lassen sich die gesuchten Hydrochloride durch direkte Kristallisation aus organischen Lösungsmitteln gewinnen und reinigen, während eventuell gebildete, am Stickstoff acetylierte Stoffe in diesen Lösungsmitteln in Lösung bleiben.

Die zweite Möglichkeit (B) besteht in der Verwendung der dem Acylchlorid entsprechenden wasserfreien Säure, welche vorher mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt wurde, als Lösungsmittel. Ist es infolge ungünstiger Löslichkeitsverhältnisse nötig, bei wesentlich erhöhter Temperatur (über 100°) zu arbeiten, so empfiehlt es sich, dies im verschlossenen Gefäß zu tun, um die Chlorwasserstoffkonzentration aufrechtzuerhalten. Dies wurde als zweckmäßig gefunden, als mit höheren Fettsäuren, wie Propionsäure und n-Buttersäure, acyliert werden sollte. Auch bei dieser Ausführungsform (B) erfolgt die Gewinnung der Reaktionsprodukte, falls sie sich nicht zum Großteil direkt aus dem Ansatz ausscheiden, aus dem im Vakuum schonend hergestellten Eindampfrest durch Kristallisation aus organischen Lösungsmitteln.

Im folgenden seien die Acylierungsversuche nach beiden Ausführungsformen dargestellt, und zwar in der Reihenfolge, daß zuerst die Acylierung von Phenyl-aethylamin-Derivaten

1. mit nur einer *alkoholischen* Hydroxylgruppe in der Seitenkette,
2. mit nur einer oder zwei *phenolischen* Hydroxylgruppen,
3. mit *alkoholischem* Seitenkettenhydroxyl und *phenolischen* Hydroxylgruppen

besprochen werden soll.

Acylprodukte vom Typ 1. Die partielle Acetylierung der Hydroxylgruppe des l-Ephedrins und d-Pseudoephedrins wurde bereits von *Mitchel*[2] studiert; es gelang ihm, durch kurze Einwirkung von Essig-

[2] J. chem. Soc. London **1940**, 1153.

säureanhydrid auf die Basen die reine O-Acetyl-l-ephedrinbase zu erhalten, nicht jedoch das für medizinische Untersuchung wünschenswerte Hydrochlorid derselben, weil beim Versuch der Salzbildung mehr oder weniger weitgehend Umlagerung in das O-Acetyl-d-pseudoephedrinchlorhydrat erfolgte. Aus dem O-Acetyl-d-pseudoephedrin konnte hingegen ein reines Chlorhydrat dargestellt werden. — Dem hier beschriebenen Verfahren der Salzacylierung folgend, erhält man jedoch nach der Ausführungsform (A) desselben anscheinend optisch reines O-Acetyl-l-ephedrin-hydrochlorid (Schmp. 168 bis 170°, $[\alpha]_D^{20} = -45°$), denn die daraus hergestellte Acetylbase stimmte nach Schmelzpunkt und Drehung mit der von *Mitchel* erhaltenen Verbindung überein. — d-Pseudoephedrinhydrochlorid gab nach gleicher Behandlung das O-Acetyl-pseudoephedrinhydrochlorid (Formel II) mit gleichen Eigenschaften wie das von *Mitchel* aus der Acetylbase hergestellte Hydrochlorid. In gleich glatter Weise konnten nach der Ausführungsform (B) der Salzacylierung rac. Ephedrin und rac. Pseudoephedrin-hydrochlorid in die entsprechenden O-Acetylderivate übergeführt werden (Formel III und IV).

Amine mit tertiärer Aminogruppe können natürlich in gleicher Weise am Seitenkettenhydroxyl acyliert werden; als Beispiel sei das N-Dimethyl-amino-methyl-phenyl-carbinol-acetat-hydrochlorid (Formel V) genannt. (Die Sättigung der Fettsäure mit HCl-Gas kann hier natürlich unterbleiben. Vgl. Beispiel XI der Tabelle.)

Acylprodukte vom Typ 2. Die Acylierung phenolischer Hydroxylgruppen kann meist am Verschwinden der Eisenchloridreaktion gut verfolgt werden. In Anbetracht der großen Verseifungsgeschwindigkeit, selbst durch schwächstes Alkali, erscheint die Resistenz der gebildeten Phenolester unter den „sauren" Verfahrensbedingungen bemerkenswert. Die Hydrochloride der acylierten Basen werden meist aus Alkoholen oder Gemischen desselben mit Aceton, Essigester oder Äther umgelöst. Dabei ist zu beachten, daß, wie aus den Versuchen von *Baltzly* und *Buck*[3] hervorgeht, katalytische Mengen von Mineralsäuren in Alkoholen eine Verseifung der Phenol-Acetylreste schon bei Zimmertemperatur hervorrufen können. Es ist daher vor dem Umlösen der Reaktionsprodukte auf die völlige Entfernung der letzten anhaftenden Chlorwasserstoffspuren an denselben zu achten.

Nach der Ausführungsform (B) der Salzacylierung wurden folgende Ester in Form der Hydrochloride hergestellt, von welchen zuerst Verbindungen *mit nicht durch Sauerstoff* substituierter Seitenkette genannt seien:

Diessigester des 3,4-Dioxy-phenyl-methyl-amino-aethans (= Epinin) (VIa), Dipropionsäureester des 3,4-Dioxy-phenyl-methyl-amino-aethans (= = Epinin) (VIb).

[3] J. Amer. chem. Soc. **63**, 2022 (1941).

Ferner wurden die Ester von folgenden Verbindungen mit einer *Carbonylgruppe* in der Seitenkette in Form der Hydrochloride gewonnen:

Essigester des Methyl-amino-3-oxy-acetophenons (VII).

Essigester des Methyl-amino--4-oxy-acetophenons (VIII).

Diessigester des Methyl-amino-3,4-dioxy-acetophenons (= Adrenalon (IXa).

Dipropionsäureester des Methyl-amino-3,4-dioxy-acetophenons (= Adrenalon) (IXb).

Di-n-Buttersäureester des Methyl-amino-3,4-dioxy-acetophenons (= Adrenalon) (IXc).

Diessigester des Isopropyl-amino-3,4-dioxy-acetophenons (Xa).

Dipropionsäureester des Isopropyl-amino-3,4-dioxy-acetophenons (Xb)

Dipropionsäureester des Dimethyl-amino-3,4-dioxy-acetophenons (XI).

Acylprodukte vom Typ 3. Ist in dem zu acylierenden Phenyl-aethyl-amin-Derivat außer kernständigen Oxygruppen ein Seitenkettenhydroxyl vorhanden, so wird dieses bei unserem Verfahren der Salzacylierung (und zwar bei beiden Ausführungsformen desselben) entweder a) *normal* acyliert oder b) durch *Chlor* ersetzt.

a) Normale Acylierung wurde beobachtet bei zur Seitenkette 3-ständiger phenolischer Hydroxylgruppe (Beispiel Methyl-amino-methyl-3-oxy-phenyl-carbinol) und ferner bei 4- oder 3,4-ständigen phenolischen Hydroxylgruppen, *falls diese bereits acyliert sind.* Die Gewinnung solcher normaler Acylderivate von 4- oder 3,4-kern-hydroxylierten Phenyl-alkanol-aminen erfolgt durch katalytische Reduktion der unter 2 beschriebenen Ester-amino-keton-hydrochloride zu den Carbinolen und deren weitere Acylierung nach dem in dieser Mitteilung beschriebenen Verfahren. Über diese katalytischen Reduktionen und die weitere Acylierung der gebildeten Carbinole soll in einer nächsten Mitteilung berichtet werden.

b) Sind jedoch die 4- oder 3,4-ständigen Kernhydroxyle des Phenyl-alkanol-amins *nicht verestert oder methyliert*, so wird unter den Bedingungen der Salzacylierung Ersatz des Seitenkettenhydroxyls durch Chlor beobachtet. Die präparative Darstellung und Reaktionen der dabei anfallenden *β-Chlor-β-phenyl-aethyl-amin-Derivate*, von welchen wir einen Vertreter in dem in der ersten Mitteilung beschriebenen 3,4-Diacetoxy-phenyl-methyl-amino-methyl-chlormethan-hydrochlorid kennen lernten, soll ebenfalls Gegenstand einer besonderen Mitteilung sein. Diese Verbindungen erlangten als Ausgangsmaterial für weitere Synthesen Bedeutung.

Als Beispiel einer normal verlaufenden Salzacylierung eines Oxy-phenyl-alkanol-amins bringen wir die Darstellung des

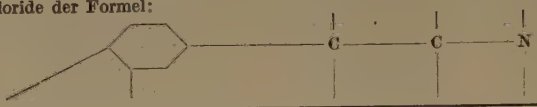
Essigesters des rac. Methyl-amino-methyl-3-oxy-phenyl-carbinol-hydrochlorides (= Adrianol) (XIIa),

Tabelle

Esterhydrochloride der Formel:						Konstanten
I	H	H	H CH_3CO_2	H CH_3	H CH_3	Schmp. 170° $[\alpha]_D^{20} = -45°$ M-Egest.
(II)	H	H	H CH_3CO_2	H CH_3	H CH_3	Schmp. 185° $[\alpha]_D^{23} = +97°$ A.
(III)	H	H	H CH_3CO_2	H CH_3	H CH_3	Schmp. 214° M.
(IV)	H	H	H CH_3CO_2	H CH_3	H CH_3	Schmp. 172° M.-Egest.
(V)	H	H	H CH_3CO_2	H H	CH_3 CH_3	Schmp. 205°
(VIa)	CH_3CO_2	CH_3CO_2	H H	H H	H CH_3	Schmp. 142° Ac.-Ae.
(VIb)	$CH_3CH_2CO_2$	$CH_3CH_2CO_2$	H H	H H	H CH_3	Schmp. 137°
(VII)	H	CH_3CO_2	= O	H H	H CH_3	Schmp. 213° 80% A.
(VIII)	CH_3CO_2	H	= O	H H	H CH_3	Schmp. 202° M.-Egest.
(IXa)	CH_3CO_2	CH_3CO_2	= O	H H	H CH_3	Schmp. 175° M.-Egest.

1.

Analysen	Ausgangsmaterial Verfahren	Temperatur Zeit Mengenverhältnis Rohkristallisat aus	Ausbeute
$C_{12}H_{18}O_2NCl$ Ber. Cl 14,54 Gef. Cl 14,21	l-Ephedrin-HCl (A)	—15° 21 h 1,1 Mol. Acetylchld. M.	86%
$C_{12}H_{18}O_2NCl$	d-Pseudoephedrin-HCl (A)	wie oben (I) A.	91%
$C_{12}H_{18}O_2NCl$ Ber. Cl 14,54 Gef. Cl 14,44	rac. Ephedrin-HCl (B)	20° 12 h 4 : 3 Egest.-Ae.	89%
$C_{12}H_{18}O_2NCl$ Ber. Cl 14,54 Gef. Cl 14,68	rac. Pseudoephedrin-HCl (B)	20° 12 h 3 : 3 Ae.	87%
$C_{12}H_{18}O_2NCl$	Dimethylamino-methyl-phenyl-carbinol-HCl (B)	20° 12 h 2 : 1 Ae.	96%
$C_{13}H_{18}O_4NCl$ Ber. N 4,87 Gef. N 4,90	3,4-Dioxy-phenyl-methyl-amino-aethan (Base) (B)	50° 10 Min. 4 : 4 Ae.	84%
$C_{15}H_{22}O_4NCl$ Ber. N 4,43 Cl 11,23 Gef. N 4,27 Cl 11,95	3,4-Dioxy-phenyl-methyl-amino-aethan-HCl (B)	70° 15 Min. 2 : 2 Ac.-Ae.	87%
$C_{11}H_{14}O_3NCl$ Ber. Cl 14,55 Gef. Cl 15,63	Methylamino-3-oxy-aceto-phenon-HCl (B)	70° 3 h 3 : 3 Egest.-Ae.	76%
$C_{11}H_{14}O_3NCl$ Ber. N 5,77 Cl 14,55 Gef. N 5,75 Cl 14,37	Methylamino-4-oxy-aceto-phenon (Base) (B)	70° 30 Min. 3 : 2 Ae.	68%
$C_{13}H_{16}O_5NCl$ Ber. N 4,51 Cl 12,00 Gef. N 4,64 Cl 11,75	Methylamino-3,4-dioxy-aceto-phenon-HCl (B)	70° 1 h 4 : 2 Ac.	78%

Esterhydrochloride der Formel: 					Konstanten
(IXb) $CH_3CH_2CO_2$	$CH_3CH_2CO_2$	= O	H H	H CH_3	Schmp. 180° Chfm.-Ac.
(IXc) $CH_3(CH_2)_2CO_2$	$CH_3(CH_2)_2CO_2$	= O	H H	H CH_3	Schmp. 174° M.-Egest.
(Xa) CH_3CO_2	CH_3CO_2	= O	H H	H $CH(CH_3)_2$	Schmp. 208° A.-M. 95% A.
(Xb) $CH_3CH_2CO_2$	$CH_3CH_2CO_2$	= O	H H	H $CH(CH_3)_2$	Schmp. 196°
(XI) $CH_3CH_2CO_2$	$CH_3CH_2CO_2$	= O	H H	CH_3 CH_3	Schmp. 167° 95% A.-Ae.
(XIIa) H	CH_3CO_2	H CH_3CO_2	H H	H CH_3	Schmp. 122° Ac.
(XIIb) H	CH_3CO_2	H CH_3CO_2	H H	H CH_3	Schmp. 144° $[\alpha]_D^{20} = -71°$ i. W.
(XIIc) H	$CH_3CH_2CO_2$	$CH_3CH_2CO_2$ H	H H	H CH_3	Schmp. 164° Ac.

Essigester des (+) Methyl-amino-methyl-3-oxy-phenyl-carbinol-hydrochlorides (= Adrianol) (XIIb),

Essigester des (—) Methyl-amino-methyl-3-oxy-phenyl-carbinol-hydrochlorides (= Adrianol) (XIIc),

Propionsäureester des rac. Methyl-amino-methyl-3-oxy-phenyl-carbinol-hydrochlorides (= Adrianol) (XIId).

Analysen	Ausgangsmaterial Verfahren	Temperatur Zeit Mengenverhältnis Rohkristallisat aus	Ausbeute
$C_{15}H_{20}O_5NCl$ Ber. N 4,24 Gef. N 4,38	Methylamino-3,4-dioxy-aceto-phenon-HCl (B)	100° 2 h (Druck) 3 : 3 Ac.	52%
$C_{17}H_{24}O_5NCl$ Ber. N 3,92 Cl 9,91 Gef. N 4,00 Cl 10,17	Methylamino-3,4-dioxy-aceto-phenon-HCl (B)	135° 7 h (Druck) 3,3 : 1,7 Ae.	25%
$C_{15}H_{20}O_5NCl$ Ber. N 4,25 Cl 10,75 Gef. N 4,03 Cl 11,26	Isopropylamino-3,4-dioxy-acetophenon (Base) (B)	70° 4 h 1,4 : 1 + 0,6 Eg. Ae.	80%
$C_{17}H_{24}O_5NCl$ Ber. N 3,92 Gef. N 4,14	Isopropylamino-3,4-dioxy-acetophenon (Base) (B)	100° $2^1/_4$ h 2,5 : 1,7 A.-Ae.	60%
$C_{16}H_{22}O_5NCl$ Ber. N 4,07 Cl 10,31 Gef. N 3,96 Cl 10,15	Dimethylamino-3,4-dioxy-acetophenon-HCl (B)	110° $3^1/_2$ h 1,2 Propsre. ohne HCl : 1,2 Propsre. Chlorid Ae.	80%
$C_{13}H_{18}O_4NCl$ Ber. Cl 12,32 Gef. Cl 12,61	rac. Methylamino-methyl-3-oxy-phenyl-carbinol (Base) (B)	20° 12 h 4 : 4 Ae.	90%
$C_{13}H_{18}O_4NCl$	(—)Methylamino-methyl-3-oxy-phenyl-carbinol (Base) (B)	20° 12 h 2,2 : 2,2 Ae.	97%
$C_{15}H_{22}O_4NCl$ Ber. N 4,44 Gef. N 4,48	rac. Methylamino-methyl-3-oxy-phenyl-carbinol (Base) (B)	20° 1 h 100° 10 Min. 3 : 2 Ac.-Ae.	83%

Die Haltbarkeit der von uns dargestellten Esterhydrochloride ist in absolut trockener Atmosphäre unbegrenzt. Bei weniger sorgfältiger Aufbewahrung hingegen werden an manchen Verbindungen Zersetzungserscheinungen beobachtet.

Die Darstellung der reinen Phenol-Acylbasen aus den Hydrochloriden, welche für unsere Untersuchungen ohne Interesse war, wurde nicht

näher bearbeitet und dürfte auch nicht leicht sein. Die Komplikationen liegen einerseits in der sehr leichten Verseifbarkeit der Phenacylgruppen in auch schwach alkalischem Medium und anderseits in den unter denselben Umständen oft leicht eintretenden Acylwanderungen O—N.

Im experimentellen Teil sei die Ausführung unserer Acylierungsmethode an einigen typischen Beispielen beschrieben. Um Wiederholungen aber zu vermeiden, sind sämtliche Versuche in beiliegender Tabelle der oben gebrachten Reihenfolge der Verbindungen entsprechend, kurz zusammengefaßt.

In der Tabelle bedeuten in der ersten Sparte römische Zahl Substanznummer und zugehöriges Formelbild der Esterhydrochloride.

Die zweite Sparte enthält die Konstanten des Esterhydrochlorides und die Angabe, aus welchem Lösungsmittel zur Analyse umkristallisiert wurde.

Sparte drei bringt die Analysenbelegzahlen.

Sparte vier nennt das zur Acylierung gebrachte Ausgangsmaterial, wo nötig mit Literaturangaben.

Sparte fünf gibt an, bei welcher Temperatur die Acylierung vorgenommen wurde und ferner die Mengenverhältnisse von HCl-gesättigter Fettsäure und Säurechlorid in Kubikzentimeter pro Gramm Ausgangsmaterial. Z. B. bedeutet 20°, 12^h, 4 :3 , daß auf 1 g Substanz 4 ccm HCl-gesättigter Eisessig und 3 ccm Acetylchlorid verwendet wurde und der bei 20° gemachte Ansatz 12^h stehen blieb. Ferner ist noch angegeben, mit welchem Lösungsmittel der meist nicht gänzlich vom Acetylierungsgemisch durch Vakuumdestillation befreite Ansatz aufgenommen wurde.

Sparte sechs enthält die Ausbeute an reinem Esterhydrochlorid in Prozent der Theorie.

Experimenteller Teil.

Allgemeine Bemerkungen.

Zur Methode der Salzacylierung in flüssigem Schwefeldioxyd siehe die untenstehenden Beispiele I und II.

Bei der Ausführung der Salzacylierung nach dem Verfahren (B) wird die Base oder deren Chlorhydrat, im ersten Fall unter Kühlung, in die HCl-gas-gesättigte Fettsäure eingetragen und darauf das Säurechlorid zugefügt. Säure und Säurechlorid wurden meist in großem Überschuß verwendet, was aber nicht nötig ist, wie der Versuch Xa zeigt. Bei langsamem Umsatz wird geschüttelt oder gerührt, worauf meist, aber nicht immer, völlige Lösung des Chlorhydrates erfolgt (s. Beispiel VII). Manchmal fallen die Reaktionsprodukte aus der nur wenig im Vakuum eingeengten Lösung kristallisiert aus, meist muß aber mit Lösungsmitteln, wie Äther, Aceton oder Essigester, gefällt werden. Die

so anfallenden Esterhydrochloride kristallisieren hervorragend und sind ohne Umkristallisation für die meisten Zwecke genügend rein. Vor der Umkristallisation, insbesondere der Phenol-Acylderivate, die meist aus Alkoholen oder aus die Chlorhydrate schlechter lösenden Mitteln, wie Äther, Essigester, Aceton, gemacht wurde, sind anhaftende Säurespuren gründlichst durch Stehen im Kaliexsiccator zu entfernen und längeres Kochen in alkoholischer Lösung zu vermeiden.

O-Acetyl-l-ephedrin-hydrochlorid (I).

10,1 g l-Ephedrinhydrochlorid wurden in 30 ccm flüssigem Schwefeldioxyd gelöst und mit 4 ccm reinstem Acetylchlorid versetzt. Der Ansatz blieb 21 Stunden im Kältegemisch stehen. Dann wurde bei 30° Badtemperatur im Vakuum von 10 mm der Eindampfrest hergestellt und der erhaltene Rückstand zwei Tage über Kalilauge und Kieselgel im Vakuumexsiccator getrocknet. Man verrieb das Reaktionsprodukt mit 20 ccm Essigester und sog den kühl gehaltenen Ansatz ab. Zum Nachwaschen wurde eiskalter Essigester und Äther verwendet. 12,03 g Schmp. nach vorhergehendem Sintern 167 bis 170°. Zur Umkristallisation wurde in 19 ccm Methanol bis auf eine seidige Trübung gelöst. Die klar filtrierte Lösung wurde im Vakuum bei Zimmertemperatur bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt, mit 75 ccm Essigester versetzt und stehen gelassen. Das abgesogene Kristallisat wurde mit eiskaltem Essigester und abs. Äther gewaschen. 8,06 g Kristalle, deren Schmp. sich nur etwas verschärft hatte, sonst unverändert war (168 bis 170°). Aus der Mutterlauge konnte noch eine zweite Kristallisation von 2,48 g des Schmp. 167 bis 169° erhalten werden. Gesamtausbeute 10,54 g = = 86% d. Th. Die vorhin erwähnte, in Methanol unlösliche Trübung wog 680 mg und besteht in der Hauptsache, nach ihrem bei 172 bis 190° liegenden Schmp. zu schließen, wahrscheinlich aus O-Acetyl-d-pseudoephedrin-hydrochlorid. Ein Gemisch gleicher Teile von O-Acetyl-l-ephedrin-hydrochlorid und O-Acetyl-d-pseudoephedrin-hydrochlorid gab bei 139 bis 144° eine trübe Schmelze, welche sich bei 160 bis 170° klärte.

$C_{12}H_{18}O_2NCl$ Ber. Cl 14,54. Gef. Cl 14,21.

$[\alpha]_D^{23} = -45°$ (0,4999 g Hydrochlorid ad 10 ccm Wasser).

Der Drehwert änderte sich nicht nach 5stündigem Stehen.

Darstellung der Acetylbase aus dem Hydrochlorid: 500 mg Hydrochlorid wurden in wäßriger Lösung mit Kaliumcarbonat unter Kühlung in die Base übergeführt und diese mit Äther isoliert. Durch Kristallisation aus Äther-Petroläther gewann man 330 mg Kristalle vom Schmp. 83°, während von *Mitchel*[2] der Schmp. von 87° angegeben wird.

O-Acetyl-d-pseudoephedrin-hydrochlorid (II).

1,01 g d-Pseudoephedrinhydrochlorid wurden in genau derselben Weise wie das entsprechende l-Ephedrin-Derivat (s. oben) acetyliert. Der Eindampfrest wurde hier mit 2 ccm abs. Alkohol kalt verrieben und nach Zusatz von Äther zur Kristallisation gestellt. Man erhielt 1,1 g Esterhydrochlorid vom Schmp. 185° (91% Ausbeute), während *Mitchel* für den Schmp. dieser Verbindung 187° angibt. Auch die Bestimmung der optischen Aktivität lieferte einen sehr ähnlichen Wert im Vergleich mit den Angaben dieses Forschers:

0,500 g Substanz ad 10 ccm Wasser: $[\alpha]_D^{23} = +97°$.

Von *Mitchel* wird der Wert + 99,5° angegeben.

Zur Darstellung der Acetylbase wurden 500 mg Esterhydrochlorid in Wasser mit Kaliumcarbonat versetzt und die Base mit Chloroform isoliert. Das aus Äther erhaltene Kristallisat zeigte einen Schmp. von 97°, während von *Mitchel* dafür 103 bis 104° angegeben wird.

Beispiele für die Ausführungsform (B) der Salzacylierung.

Rac. O-Acetyl-ephedrin-hydrochlorid (III): 5 g rac. Ephedrinhydrochlorid wurden in 2 ccm Eisessig, welcher vorher mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt worden war (1 ccm enthält zirka 0,1 g HCl) suspendiert und 15 ccm Acetylchlorid zugegeben. Es erfolgte rasch aufeinander Lösung und wieder einsetzende Kristallisation. Nach Stehen über Nacht vertrieb man im Vakuum das Acetylchlorid, sog ab und wusch mit eiskaltem Essigester und Äther. 5,68 g vom Schmp. 212° (89% d. Th.). Zur Analyse wurde aus Methanol umkristallisiert, wodurch sich der Schmp. auf 214° erhöhte.

Diessigester des 3,4-Dioxy-phenyl-methylamino-aethan-hydrochlorides (VIa): 0,1 g 3,4-Dioxy-phenyl-methylamino-aethan (Base) (Epinin) wurden in 4 ccm HCl-gesättigten Eisessig eingetragen (keine Lösung). Man gab 4 ccm Acetylchlorid zu und setzte, nachdem auf 20-Minutenlanges Schütteln keine Lösung erfolgte, 10 Minuten unter Rückfluß bei 70° Badtemperatur. Die resultierende klare Lösung gab keine Eisenchloridreaktion mehr und blieb über Nacht stehen. Der im Vakuum hergestellte Eindampfrest kristallisierte nach Acetonzugabe und Versetzen mit reichlich Äther. 1,44 g Kristalle (84% d. Th.). Zur Analyse löste man aus heißem Aceton um, worauf das analysenreine Produkt einen Schmp. von 142° zeigte.

Essigester des Methylamino-3-oxy-acetophenon-hydrochlorides (VII): 50 g Methylamino-3-oxy-acetophenon-hydrochlorid wurden in 150 ccm HCl-gesättigtem Eisessig eingetragen, die Suspension mit 150 ccm Acetylchlorid versetzt und bei einer Badtemperatur von 70° unter

Rückfluß 3 Stunden gerührt. Es trat keine Lösung des Ausgangsmaterials ein, welches sich aber allmählich in der Kristallform veränderte. Nach Stehen über Nacht verjagte man im Vakuum bei einer Badtemperatur von 50° die leicht flüchtigen Lösungsmittel bis zum Erhalten eines dicken Kristallbreies, welcher abgesogen und mit eiskaltem Essigester, dann Äther, gewaschen wurde. Man erhielt 43,2 g vom Schmp. 214°, welcher sich nach dem Umkristallisieren aus 80%igem Alkohol nicht weiter veränderte.

Diessigester des Methylamino-3,4-dioxy-acetophenon-hydrochlorides (IXa): 10 g Methylamino-3,4-dioxy-acetophenon-hydrochlorid wurden in 40 ccm HCl-gesättigtem Eisessig eingetragen, die Suspension mit 20 ccm Acetylchlorid versetzt und durch $^3/_4$stündiges Rückflußerhitzen auf dem Wasserbad zur Lösung gebracht. Nach dem Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur stellte man wie üblich den Trockenrest her (18 g), welcher mit 25 ccm warmem Aceton aufgenommen wurde, wobei Kristallisation eintrat. Unter Mitverarbeitung der Mutterlaugen erhielt man 11,77 g Rohkristallisat; dieses wurde aus 15 ccm Methanol und 60 ccm Essigester umgelöst, wobei zur Erzielung einer starken Abscheidung im Vakuum eingeengt wurde. Unter Mitverarbeitung der Mutterlaugen erhielt man 9,33 g (= 67% d. Th.) an analysenreinem Produkt vom Schmp. 175°.

Dipropionsäureester des Methylamino-3,4-dioxy-acetophenon-hydrochlorides (IXb): 20 g Methylamino-3,4-dioxy-acetophenon-hydrochlorid, 60 ccm HCl-gesättigte Propionsäure und 60 ccm Propionsäurechlorid wurden in einem Glasautoklaven im siedenden Wasserbad erhitzt, wobei öfters umgeschüttelt wurde. Nach $1^3/_4$ Stunden war völlige Lösung erzielt. Man kühlte vor dem Öffnen das Gefäß und verdampfte die Lösung bei 70° und 15 mm bis zur Salzmasse. Diese wurde mit 50 ccm Aceton aufgekocht und zur Kristallisation gestellt. Man erhielt unter Einbezug des mit Äther aus der Mutterlauge gefällten Hydrochlorides 15,18 g an Esterhydrochlorid (52% d. Th.), dessen Schmp. unter geringen Verlusten durch Auskochen mit Aceton auf den Wert von 177° gebracht werden konnte. Das zur Analyse aus Chloroform-Aceton umgelöste Präparat schmolz bei 180°.

Diessigester des Isopropyl-amino-3,4-dioxy-acetophenon-hydrochlorides (Xa): Darstellung der Isopropyl-3,4-dioxy-acetophenon-Base aus dem neutralen Sulfat: 50 g neutrales Sulfat wurden in 450 ccm Wasser heiß gelöst und in die 60° warme, mit Benzol überschichtete und turbinierte Lösung 12,1 g Natriumbicarbonat eingetragen, davon 4,7 g in fester Form, den Rest von 7,4 g aber in der 10fachen Menge Wasser gelöst, weil sich die Base bereits auszuscheiden begann. Nach beendetem Eintragen schüttelte man gut durch und ließ über Nacht bei 0° stehen. Sodann wurde unter zweimaligem Aufschlämmen in Eiswasser abge-

sogen und mit Eiswasser gewaschen, bis im Filtrat keine Sulfatreaktion mehr gegeben wurde (400 ccm Waschwasser). Dann wurde mit 100 ccm Aceton und 25 ccm Äther trocken gewaschen und im Vakuum bei 80° getrocknet. Ausbeute zirka 34 g vom Schmp. 173° (80% d. Th.). Die so hergestellte Base ist in verschlossenem Gefäß gut haltbar.

Zur Acetylierung wurden 20 g der Ketobase in 28 ccm HCl-gasgesättigtem Eisessig und 12 ccm reinem Eisessig eingerührt, im Laufe von zirka 10 Minuten mit 20 ccm Acetylchlorid versetzt und bei 70° Badtemperatur zirka 4 Stunden am Rückflußkühler turbiniert. Die nach etwa 3 Stunden klar gewordene Lösung zeigt am Ende der angegebenen Zeit keine Eisenchloridreaktion mehr. Zur Aufarbeitung gießt man die noch warme Lösung aus dem Rührkolben in einen Destillationskolben und zieht bei 60° Badtemperatur und 15 mm Vakuum das überschüssige Acetylchlorid bis zum Eintreten starker Kristallisation ab. Man erhält 26,3 g Esterhydrochlorid (83% d. Th.) nach dem Absaugen und Trockenwaschen mit Äther. Aus diesem Produkt erhält man mit einem Verlust von etwa 20% durch Umlösen aus 95%igem Alkohol ein analysenreines Esterhydrochlorid vom Schmp. 208°.

Essigester des rac. Methylamino-methyl-3-oxy-phenyl-carbinol-hydrochlorides (XIIa): 10 g rac. Methylamino-methyl-3-oxy-phenyl-carbinol (Base) wurden in 40 ccm HCl-gesättigtem Eisessig allmählich eingetragen, der dicke Brei mit 40 ccm Acetylchlorid versetzt und 25 Minuten auf der Maschine geschüttelt, worauf alles in Lösung gegangen war. Nach Stehen über Nacht wurde im Vakuum auf ein Volumen von etwa 30 ccm eingeengt und die Kristallisation durch Zugabe von Äther eingeleitet. Die abgesogenen Kristalle wurden mit einem Gemisch von Essigester und Äther, schließlich mit reinem Äther gewaschen. Das exsiccatortrockene Produkt erhöht nach langem Trocknen bei 70° seinen Schmelzpunkt von 80° auf 116°, es scheint Kristalleisessig zu enthalten. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus etwa der doppelten Menge Aceton erhielt man 13,5 g Kristalle (80% d. Th.), welche noch unscharf bei 122° schmolzen, obgleich sie sich analysenrein erwiesen.

Über das Graphitoxyhydroxyd (Graphitoxyd).

Von
G. Ruess.

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 9. Mai 1946. Vorgelegt in der Sitzung vom 9. Mai 1946).

Von Brodie [1] erstmalig dargestellt, ist das Graphitoxyd (G.O.), bzw. die Graphitsäure insbesondere durch U. Hofmann und Mitarbeiter [2] sowie H. Thiele [3] eingehend untersucht worden. Die besondere Stellung des G.O. an der Grenze der anorganischen und organischen Verbindungen, sein außerordentlich vielseitiges Reaktionsvermögen sowie die sonst nur noch bei dem Tonmineral Montmorillonit bekannte eindimensionale innerkristalline Quellung rechtfertigen weitere Untersuchungen über Bau und Eigenschaften des G.O., um so mehr, als erst vor kurzem H. Pallmann [4] auf die besondere Bedeutung von Graphitoxyd als Modellsubstanz für das Studium der kolloidchemischen Eigenschaften der Humusstoffe hingewiesen hat und H. Hamdi [5] diesbezüglich über eingehende dispersoidchemische Untersuchungen am G.O. berichtet hat. Allerdings hat sich später R. Jodl [6] gegen eine solche Verwendung von G.O. als Humus-Modellsubstanz ausgesprochen. Jedenfalls aber besitzt der durch thermische oder geeignete chemische Zersetzung von G.O. entstehende Kohlenstoff, über den wir in nächster Zeit näher berichten werden, wegen seiner eigenartigen Struktur besonderes Interesse. Es wurden daher, insbesondere aufbauend auf den umfangreichen und eingehenden Arbeiten U. Hofmanns [2], neuerlich eine größere Anzahl von G.O. dargestellt und chemisch sowie kristallanalytisch untersucht.

Darstellung und allgemeines Verhalten von G.O.

Die Darstellung von G.O. [7] gelingt am besten durch Oxydation von Graphit mit Kaliumchlorat oder Chlordioxyd in einem Gemisch von konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure.

Andere Darstellungsverfahren, wie die Oxydation mit Kaliumbichromat oder Kaliumpermanganat in konzentrierter Schwefelsäure, haben den Nachteil der schwierigen Reinigung des Graphitoxyds von den im Oxydationsgemisch vorhandenen Schwermetallsalzen. Bekannt ist ferner die anodische Oxydation von Graphit in konzentrierter Salpetersäure, die aber meist nur zu G.O. von geringem Oxydationsgrad führt.

Nach der Bildung des G.O. werden nach Lösung der metallischen Bindung zwischen den Graphitschichtebenen an den freien vierten Kohlenstoffvalenzen Sauerstoffatome, bzw. Hydroxylgruppen gebunden. Dabei geht das metallische Leitvermögen verloren, der hydrophobe Graphit wird zum hydrophilen G.O. und der Abstand der einzelnen Schichtebenen wächst entsprechend der Lockerung der Bindung von 3,35 Å im Graphit bis auf etwa 6 Å im bestgetrockneten G.O. Das G.O. vermag nunmehr zwischen den Schichtebenen reversibel Wasser und zahlreiche andere Flüssigkeiten einzulagern, wobei der Schichtabstand bei vollkommenem Zusammenhalt der Einzelkristalle unter Aufnahme einer bestimmten Flüssigkeitsmenge bis auf etwa 15 Å aufgeweitet werden kann, wie es z. B. die röntgenographische Untersuchung der Quellung im Dioxan ergibt. In wässerigen Lösungen vermag G.O. im alkalischen p_H-Bereich noch weiter zu quellen, so daß schließlich äußerst beständige kolloide Lösungen entstehen, in denen das G.O. wahrscheinlich bis in einzelne Schichtebenen, die dann gleichsam zweidimensionalen Makromolekülen entsprechen würden, aufgeteilt vorliegt. Die vollkommen reversible Aufweitung des Kristallgitters in einer Richtung bei der Quellung, die durch einfaches Trocknen wieder ohne jede sonstige Veränderung völlig rückgängig gemacht werden kann, ist, wie bereits erwähnt, außer am G.O. nur noch am Tonmineral Montmorillonit, dem Mineral der natürlichen Bentonite, festgestellt worden [8].

Die Darstellung von G.O. hohen Oxydationsgrades gelingt in guter Ausbeute nur von einer gewissen Kristallgröße des Graphits ab, denn während der langsam verlaufenden Oxydation der Schichtebenen greift das Oxydationsgemisch gleichzeitig die Schichtebenenränder, wahrscheinlich zuerst unter Bildung von Karboxylgruppen an, dabei können Bruchteile der Schichtebenen unter Bildung von Mellithsäure und anderen Verbindungen abgespalten werden. Oxydiert man sehr fein kristallinen Kohlenstoff,

z. B. Aktivkohlen, so werden die ganzen Schichtebenen noch vor der Oxydation zu G. O. zerstört und man erhält Mellithsäure in guter Ausbeute. So hat bereits Thiele [3] festgestellt, daß „amorpher" Kohlenstoff keine Graphitsäure ergibt. Balfour, Riley und Robinson [9] erklären die geringere Stabilität der Schichten der feinkristallinen Kohlenstoffe gegen den oxydativen Abbau mit dem stärker hydroaromatischen Charakter dieser Schichten infolge Bindung von Wasserstoff an einzelne vierte C-Valenzen der Ebenen. Dagegen spricht aber, daß ein hydroaromatischer Charakter der feinkristallinen Kohlenstoffe eine Vergrößerung der C-C-Abstände in der Schichtebene bewirken müßte, während im Gegenteil mit sinkender Kristallgröße der Kohlenstoffe eine Verkleinerung des C-C-Abstandes von 1,41 bis auf 1,39 Å auftritt.

Zur Darstellung der in der vorliegenden Arbeit untersuchten G. O. wurden folgende Graphitsorten verwendet:

1. für Präparat 1 und 4: grobkristalliner Flockengraphit S 40 (Kropfmühl), Siebfraktion zwischen 900 und 2500 Maschen, Flockengröße 0,2 bis 0,3 mm, Aschegehalt 0 2%;
2. für Präparat 2: Graphit „Merck", Siebfraktion 4900 bis 16.900 Maschen, Korngröße 0,04 bis 0.06 mm, Aschegehalt 2,0%;
3. für Präparat 3, 5, 7 und 8: Graphit „Purity" (Kropfmühl), Korngröße unter 0,01 mm, Aschegehalt 0,04%;
4. für Präparat 6: Ceylongraphit (Schering in Stücken) feinst vermahlen, Siebfraktion unter 4900 Maschen, Korngröße unter 0.06 mm, Aschegehalt 1,3%.

Die Graphite wurden durch Auskochen mit Salzsäure am Rückflußkühler und längeres Waschen mit Salzsäure bis zum Verschwinden der Eisenreaktion mit Kaliumrhodanid gereinigt, der Ceylongraphit außerdem noch mehrfach mit Flußsäure abgeraucht. Die oben angeführten Aschegehalte gelten nach dieser Reinigung. Die Verwendung von Graphiten möglichst einheitlicher Korngröße empfiehlt sich, um gleichmäßig gute Oxydation zu erzielen. Die Oxydation von je 20 g der Graphite in einer Mischung von 350 ccm konzentrierter Schwefel- und 175 ccm konzentrierter Salpetersäure konnte so bei den Graphiten „Merck" und „Purity" durch Eintragen von je 230 g Kaliumchlorat während etwa zehn Tagen durchgeführt werden, während der Ceylongraphit etwas längere Zeit benötigte und der grobkristal-

line Flockengraphit erst nach nochmaliger Wiederholung der Oxydation mit neuem Säuregemisch und Kaliumchlorat vollständig oxydiert werden konnte, d. h. unter dem Mikroskop keinen Graphit, sondern nur mehr grüne durchscheinende Teilchen aufwies.

Besondere Sorgfalt muß der Reinigung der G.O. zugewendet werden, da G.O. auf Grund der innerkristallinen Quellung und seines hohen Adsorptionsvermögens besonders hartnäckig fremde Verunreinigungen festhält. A. a. O. [10] konnte gezeigt werden, daß z. B. das Auswaschen mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid mit anschließendem Waschen mit Äther, wie es von Thiele für die G.O. vorgeschlagen wurde, zur Acetylierung der Hydroxylgruppen des G.O. sowie zum Festhalten von Essigsäure und Äther auch nach wochenlangem Trocknen im Hochvakuum führt, so daß dadurch die Analysenergebnisse deutlich verfälscht werden können. Als beste Reinigungsmethode erwies sich etwa 20maliges Absitzenlassen und Dekantieren in je ca. sechs Liter (20 g Graphit-Ausgangsmaterial) destilliertem Wasser, bis das überstehende Waschwasser gegen Lackmus neutral reagierte. Die so gereinigten Präparate enthielten keine feststellbaren Mengen Sulfat- oder Nitrationen mehr. Durch Dialysieren im Schnelldialysator bis zur Sulfatfreiheit des Außenwassers konnte hingegen Sulfatfreiheit des G.O. nicht erzielt werden.

Die beim Waschen entstandenen G.O.-Suspensionen wurden bei 70° eingetrocknet, in der Kugelmühle vermahlen, durch ein Sieb von 4900 Maschen/qcm gesiebt und im Hochvakuum bei 70° über P_2O_5 mehrere Wochen getrocknet, bis Gewichtskonstanz über eine Woche erzielt wurde.

Die in dem Säuregemisch blaugrüne Suspension des G.O. wird mit sinkendem Säuregehalt des Waschwassers fast weiß bis hellbraun, mit zunehmender Aufteilung immer dunkler, und nach dem Trocknen und Zerteilen sind alle diese G.O. dunkelbraun bis schwarz. Im Gegensatz dazu gibt das G.O. beim Auswaschen mit Essigsäure braune, beim Waschen mit Äther oder Dioxan leuchtend rote Suspensionen und die nur mit organischen Flüssigkeiten gewaschenen G.O. bleiben nach dem Trocknen meist hellgelb bis braun.

Alle G.O. wurden nach dem Trocknen über P_2O_5 im Vakuum aufbewahrt. Infolge der innerkristallinen Quellung ist das

G.O. außerordentlich hygroskopisch, wodurch alle analytischen Untersuchungen äußerst erschwert werden. Präparate mit übereinstimmendem Wassergehalt sind kaum zu erhalten.

Analysen, Methylierung und Acetylierung des G.O.

Die analytische Zusammensetzung der G.O. wurde durch Halbmikroverbrennungen ermittelt. Dabei wurden die Einwaagen jeweils nach 12stündigem Trocknen über P_2O_5 im Wägeschweinchen gewogen und möglichst rasch ins Verbrennungsrohr eingeführt, um eine neue Feuchtigkeitsaufnahme zu vermeiden. Das äußerst lästige Verpuffen der Präparate wurde durch langsamen Abbau im Aluminiumblock vermieden [11], der Aschegehalt nach der Verbrennung im Platinschiffchen zurückgewogen. Die Ergebnisse der Verbrennung sind in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1.

C-H-Verbrennungen der G.O. nach Hochvakuumtrocknung bei 70°.

Graphit	Präparat	Mittelwert aus mind. 3 Bestimm.		% H	% Asche	% O	C : O
		% C	% H_2O				
S 40	1	56,7	15,7	1,74	1,5	26,1	2,9
S 40	1a	65,2	15,6	1,73	1,1	18,1	4,8
Merck	2	53,9	13,3	1,48	3,4	29,4	2,4
Purity	3	58,2	16,0	1,78	1,6	24,2	3,2
S 40	4	63,1	11,6	1,29	1,7	23,6	3,6
Purity	5	55,6	12,3	1,37	0,6	31,5	2,4
Ceylon	6	55,5	21,1	2,36	1,5	21,9	3,4
Purity	7	66,9	13,8	1,53	0,1	19,2	4,6
Purity	8	62,8	10,1	1,12	0,2	26,9	3,1

In der Tabelle 1 ist der Gesamtwassergehalt und das Atomverhältnis C : O nach Abzug des gesamten bei der Verbrennung gebildeten Wassers angeführt, was dem von U. Hofmann [2] zur Kennzeichnung der G.O. gewählten Oxydationsgrad entspricht, ohne Rücksicht darauf, ob das Wasser chemisch gebundenen Hydroxylgruppen entstammt oder zwischen den Schichtebenen molekular eingelagert ist. Der bei der Verbrennung ermittelte Wassergehalt setzt sich zusammen aus den im G.O. vorliegenden Hydroxyl-, bzw. Carboxylgruppen, deren Menge durch Substitution, bzw. Baseneintausch annähernd ermittelt

werden kann, und immer noch vorhandenen Resten von molekular zwischen den Schichtebenen eingelagertem Wasser, das auch durch bestes Trocknen vor der Analyse kaum entfernt werden kann.

Die grundlegende Änderung der Eigenschaften bei der Umwandlung des Graphits in G.O. ebenso wie die Unmöglichkeit, den im GO. vorhandenen Sauerstoff molekular wieder frei zu machen, zeigen, daß der Sauerstoff im G.O. chemisch gebunden vorliegt. Im Zusammenhang mit der später zu besprechenden Methylierung, bzw. Acetylierung und dem Baseneintausch ist also das G.O. als eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Wasserstoff-Verbindung anzusehen, wenn die geringen Aschegehalte, die von der Darstellung, bzw. vom Ausgangsgraphit, noch wechselnde kleine Mengen Kalium, Schwefel und SiO_2 enthalten, vernachlässigt werden. Ein Stickstoff, bzw. Chlorgehalt konnte bei keinem der vorliegenden G.O. nachgewiesen werden.

Sicher besitzt das G.O. keine einheitliche stöchiometrische Zusammensetzung. Der Sauerstoffgehalt schwankt innerhalb weiter Grenzen, wobei sich das C:O-Atomverhältnis, in der angegebenen Weise berechnet, dem Wert 2, also der Absättigung aller vierten Valenzen des Kohlenstoffes durch Sauerstoff, nähert, diesen Wert aber nie erreicht. Trotz der verschiedenen Sauerstoffgehalte sind alle Präparate, deren C:O-Verhältnis zwischen 2 und etwa 5 liegt, in allen ihren charakteristischen Eigenschaften und insbesondere nach dem Röntgenbild, einheitlich als G.O. anzusprechen. Auf die in weiten Grenzen schwankende Zusammensetzung bei gleichzeitig völlig übereinstimmendem Erscheinungsbild hat U. Hofmann [12] wiederholt hingewiesen und alle für das G.O. entworfenen Formeln für unrichtig erklärt. Erst vor kurzem wurde neuerlich versucht [10], die Existenz der von Thiele mehrfach vertretenen „Graphitsäureformel $[C_6(OH)_3]_n$“ nachzuprüfen, indem genau nach den von Thiele angegebenen Arbeitsmethoden G.O. hergestellt und ihre Analysen mit den von parallel dazu dargestellten anders gereinigten Präparaten verglichen wurden. Ebenso wurden alle G.O. sowohl nach der Trocknung als auch während der Herstellung und des Auswaschens röntgenographisch untersucht und das Verhalten aller Präparate bei der Substitution der sauren Gruppen geprüft. Auch diese eingehenden Untersuchungen ergaben keinen Anhalts-

punkt dafür, daß die Darstellung von G.O. einheitlicher stöchiometrischer Zusammensetzung möglich ist, so daß eine allgemein gültige Formel aufgestellt werden könnte.

Wasserstoffgehalt und Säureeigenschaften von G.O.

Von Thiele [3] und später von U. Hofmann und Mitarbeitern [2] ist am G.O. ein beträchtliches Baseneintauschvermögen festgestellt worden. G.O. vermag z. B. aus Na- und Ca-Acetatlösungen das Kation unter Freimachung von Essigsäure zu binden, ebenso vermag G.O. beträchtliche Mengen von Alkali und Erdalkaliionen aus den Hydroxyden einzutauschen. Von Thiele [3] wurden bei steigenden Angebotskonzentrationen an Hydroxyd Eintauschwerte bis zu 8 mval/g G.O. gemessen. Das G.O. besitzt also echte Säureeigenschaften. Von Hofmann und Holst [13] ist bereits versucht worden, die wahrscheinlich in Form von Hydroxylgruppen vorliegenden sauren Wasserstoffatome zu methylieren. Tatsächlich erwies sich die Methode der Substitution als gangbar, ein weiterer Hinweis auf die organische Natur der G.O.-Schichtebene. Die hier vorliegende Untersuchung der Methylierung der sauren Gruppen mit Diazomethan in Dioxanlösung ergab die bisher höchsten bestimmten Werte an Methoxylgruppen, entsprechend sauren Wasserstoffatomen, die gut mit den höchsten bestimmten Baseneintauschwerten übereinstimmen.

Außerdem wurden die G.O. mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Dabei wurden Werte gefunden, die annähernd mit der Methylierung übereinstimmen, entsprechend der geringeren Genauigkeit aber stärker schwanken, da die acetylierten Präparate wegen der Gefahr der Verseifung nicht mit Wasser ausgewaschen werden dürfen; der zum Waschen verwendete Äther, bzw. Dioxan lassen sich aber nie vollständig wieder aus dem G.O. entfernen, so daß die Einwaagen zur Acetylgruppenbestimmung um geringe Beträge unsicher sein können.

Sowohl bei der Methylierung als bei der Acetylierung wird der Schichtabstand im G.O. entsprechend dem Platzbedarf der Substituenten auf 8,4 bis 8,8 Å im trockenem Zustand aufgeweitet. Die Quellfähigkeit bleibt auch nach der Substitution erhalten.

Die Ergebnisse von Methylierung und Acetylierung gibt Tabelle 2.

Tabelle 2.

Methylierung und Acetylierung von G.O.

Graphit	Präparat	mval CH_3O auf 1 g G.O. Mittelwert a. 3 Best.	mval Acetyl auf 1 g G.O. Mittelwert a. 2 Best.
S 40	1	7,15	
S 40	1a	7.23	
Merck	2	5.98	5,01
Purity	3	6,62	6,78
S 40	4	9,15	6,70
Purity	5	6,81	6,44
Ceylon	6	7,64	8.72

Die Methylierung erfolgte durch wochenlanges Schütteln mit immer wieder erneuerten gesättigten Lösungen von Diazomethan in besonders gereinigtem und getrocknetem Dioxan, unter möglichstem Feuchtigkeitsabschluß, bis sich der immer wieder nach Auswaschen und Trocknen kleiner Proben bestimmte Gehalt an Methoxylgruppen nicht mehr änderte. Zur Gewinnung des reinsten Dioxans wurde das chemisch reine Handelsprodukt erst über Chlorkalzium getrocknet, dann zwei Wochen über Natrium aufbewahrt, anschließend mit einer wirksamen Fraktionierkolonne über Natrium destilliert und unter Kontrolle der Dielektrizitätskonstante die reine Dioxanfraktion abgetrennt. Da alle Verunreinigungen des Handelsproduktes und insbesondere ein Wassergehalt die Dielektrizitätskonstante stark erhöhen, ist dies die bequemste Methode, die Reinheit des Dioxans zu überprüfen. Die Präparate wurden nach der Methylierung mit Wasser ausgewaschen und erneut im Hochvakuum bei 70° getrocknet. Der Gehalt an Methoxylgruppen wurde nach der Halbmikromethode durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure, Destillation und maßanalytische Bestimmung nach Vieböck [14] ermittelt.

Die Acetylierung wurde mit Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr bei 70° durchgeführt, ebenfalls bis zur Erreichung des Endwertes, Auswaschen der acetylierten Präparate mit Äther, Trocknen im Hochvakuum bei 70° und Bestimmung der Acetylgruppen nach der Halbmikromethode von Kuhn und Roth [15].

Der Versuch, die Azetylierung, wie es zur vollständigen Acetylierung organischer Verbindungen vielfach vorgeschlagen

wird, unter Zusatz geringer Mengen konzentrierter Schwefelsäure durchzuführen, ergab im Laufe der Zeit Abbau der G.O., es tritt also hier die auch bei einzelnen organischen Verbindungen (Chinoiden, Benzochinon und verschiedenen Farbstoffen) bekannte reduzierende Acetylierung ein. Dies ist insofern bemerkenswert, als auch diese milde Reduktionsmethode wie alle anderen versuchten Reduktionsmethoden beim G.O. nicht zu einer Reduktion des Schichtebenensauerstoffes zu Hydroxylgruppen führt, sondern Abbau des G.O. unter Abnahme des Sauerstoffgehaltes bewirkt.

Auffallend ist, daß Methylierung und Acetylierung beträchtlich lange Zeit benötigen, um einen Endwert zu erreichen. Hamdi [5] hat beim Baseneintausch an G.O. geschlossen, daß der Eintausch deshalb so langsam erfolgt, weil ein Teil des an den Schichtebenen gebundenen Sauerstoffes erst im Verlaufe der Eintauschreaktion unter Bildung von zwei Hydroxylgruppen hydratisiert werden soll. Dagegen spricht aber, daß bei der Methylierung und Acetylierung bestgetrockneter G.O.-Präparate unter Feuchtigkeitsabschluß Werte an sauren Gruppen gefunden werden, die die höchsten Baseneintauschwerte, wie sie auch Hamdi [5] findet, in allen Fällen erreichen, meist sogar etwas höher liegen. Der Gehalt des G.O. an sauren Gruppen ist also im Dioxan nicht geringer als in stark alkalischer wässeriger Suspension. Der Vergleich mit den von Hofmann und Holst [13] in ätherischer Diazomethanlösung gefundenen Methylierungswerten läßt wohl eher den Schluß zu, daß die langen Zeiten nur durch die schwere Erreichbarkeit aller sauren Gruppen zwischen den Schichtebenen bedingt ist. Im Äther, in dem das G.O. nur geringe Quellung aufweist (maximal etwa 8,4 Å), die sogar unter dem Platzbedarf der Methoxylgruppen liegen dürfte, können nicht alle schwer zugänglichen OH-Gruppen erreicht werden, während im Dioxan, das die Schichtebenen auf etwa 15 Å aufweitet, die vollständige Substitution möglich ist.

Im G.O. liegt also von vornherein eine bestimmte Menge saurer Gruppen vor. Diese dürften zu einem kleinen Teil aus Carboxylradikalen an den Schichtebenenrändern, deren Bildung von der Darstellung des G.O. her verständlich ist und die sich auch bereits mit Methylalkohol-Salzsäure-Gemisch [13] methylieren lassen, bestehen. Der überwiegende Teil aber dürfte in Form von Hydroxylgruppen innerhalb der Schichtebenen gebunden sein.

Es wurde nun noch auf verschiedene Weise versucht, den Unterschied zwischen dem auch bei bestgetrocknetem G.O. gefundenen H-Gehalt bei der Verbrennung und dem aus der Substitution mit organischen Radikalen ermittelten Gehalt an Hydroxylgruppen aufzuklären. Wie bereits erwähnt, scheint dieser Unterschied durch hartnäckig festgehaltenes molekular eingelagertes Wasser bedingt zu sein.

Es wurde versucht, diesen Wassergehalt durch Verdrängung des Wassers mit reinstem Dioxan und dielektrische Bestimmung der vom Dioxan aufgenommenen Wassermenge (Methode nach L. Ebert [16]) zu ermitteln, da ja die besonders starke Quellung des G.O. im Dioxan festgestellt worden war. Doch führten zahlreiche durchgeführte Bestimmungen durch Übergießen von G.O. mit reinstem Dioxan, kürzeres oder längeres Schütteln der Suspensionen, Abtrennen des Dioxans in der Zentrifuge oder durch Filtrieren und Bestimmung der Dielektrizitätskonstante mit dem Dielkometer wohl zu der Feststellung, daß auch von bestgetrockneten G.O.-Präparaten noch beträchtliche Mengen Wasser an das Dioxan abgegeben werden, doch konnten bei allen versuchten Arbeitsweisen nie reproduzierbare Werte für den Wassergehalt ermittelt werden. Es scheint hier wohl ein besonderes Beispiel der von Vollmar [17] beschriebenen Einflüsse von Quellungs- und Adsorptionserscheinungen auf dielektrische Messungen vorzuliegen, bei der der Feststoff einen Bestandteil der Flüssigkeitsmischung bevorzugt aufnimmt.

Schließlich wurden an zwei Präparaten, deren bei der Verbrennung ermittelter Wassergehalt besonders weit auseinanderlag, neuerlich mehrere Verbrennungen durchgeführt, wobei es nach mehreren Versuchen gelang, der im Schiffchen eingewogenen Substanz im Verbrennungsrohr vor der eigentlichen Verbrennung durch Überleiten eines mit P_2O_5 getrockneten, auf 110° vorgewärmten Luftstroms noch einen großen Teil molekular adsorbierten Wassers zu entziehen, ohne daß merkliche Abgabe von CO_2 auf Grund beginnender Zersetzung eintrat. Dies ist bemerkenswert, als beim längeren Trocknen größerer Mengen G.O. bei 100 bis 110° immer bereits beginnender Abbau der G.O. eintrat, es gelang also nur bei sehr kleinen Mengen, die Trocknung so zu leiten, daß noch kein Abbau feststellbar wird. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3.

Analysen von G.O. mit vorheriger Trocknung der Einwaage im Verbrennungsrohr.

G.O.	Abg. v. d. Verbrenn. % H_2O	% C	Bezogen auf vorgetrocknete Präparate					
			% H	% Asche	% O	a. d. Verbr. mval H/g	a. d. Meth. mval CH_3O/g	„Formel“
4	4,82	67,5	1,04	1,58	29,9	10,4	9,52	C_6O (OH) 0,99-0,89 1,01-1,11
6	9,26	60,6	1,32	1,62	36,5	13,2	8,35	C_6O (OH) 1,71-1,14 1,00-1,57

Präparat 6 gibt vor der Verbrennung wesentlich mehr Wasser ab als Präparat 4 im Einklang mit dem schon bei der ersten Verbrennung gefundenen wesentlich höheren Wassergehalt von 6. Während aber bei Präparat 4 der für die vorgetrocknete Substanz berechnete Gehalt an Wasserstoff aus der Verbrennung annähernd mit dem aus der Methylierung bestimmten Gehalt an sauren Gruppen übereinstimmt, besteht bei 6 noch eine beträchtliche Differenz. Diese Differenz zeigt, daß es bei diesem Präparat noch schwerer möglich ist, das gesamte Wasser ohne Zersetzung zu entfernen, das besonders hohe Wasserfesthaltevermögen gerade dieses Präparates zeigt sich auch in dem hohen Wassergehalt nach normaler Hochvakuumtrocknung bei 70°. In Tabelle 3 ist außerdem eine „Formel“ errechnet, bezogen auf 6 C-Atome, die die beiden Grenzen des Gehalts an gebundenem Wasserstoff (hier der Einfachheit halber unter Vernachlässigung der geringen Mengen Carboxylgruppen) berücksichtigt, die durch Methoxylbestimmung, bzw. Verbrennung gegeben erscheint.

Weiters wurden nun noch je etwa 0,5 g der G.O. 4 und 6 in der Kolloidmühle (exzentrische schnellaufende Achatkugelmühle) mehrere Stunden feinst vermahlen und über P_2O_5 bei 90° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Verbrennungen dieser Präparate gaben folgendes Ergebnis:

Tabelle 4.

Verbrennung bestgetrockneter G.O.

G.O.	% C	% H	% Asche
4/fein. . . .	65,2	1,22	1,80
6/fein. . . .	60,7	1,34	1,64

Während bei Präparat 6 Werte erhalten wurden, die fast völlig mit den nach Trocknung im Verbrennungsrohr erhaltenen übereinstimmen, war die Trocknung von Präparat 4 in diesem Falle nicht entsprechend vollständig.

Wenn also auch wegen der enormen Hygroskopizität des G.O. und der äußerst verzögerten Wasserabgabe bei der Trocknung, die zudem erst im Gebiet der beginnenden Zersetzung ihr Ende findet, sämtliche Analysen im Hinblick auf den wahren Wasserstoffgehalt der G.O. eine gewisse Unsicherheit aufweisen, so lassen sich doch aus den oben beschriebenen Untersuchungen sicher ziemlich enge Grenzen für den wahren Gehalt an gebundenem Wasserstoff angeben, der zwischen den niedrigsten Werten aus der Verbrennung bestgetrockneter Präparate und dem durch Substitution bestimmten Gehalt an sauren Gruppen liegen muß. Ein beträchtlicher Teil des in den meisten Fällen von G.O. nach der Trocknung bei der Verbrennung abgegebenen Wassers ist molekular zwischen den Schichten eingelagert. Ebenso besteht eine deutliche Trennung zwischen Hydroxylgruppen und diesem verhältnismäßig fest adsorbiertem Wasser.

Die in Tabelle 3 errechnete „Formel" für das G.O., das nach einem schon von Hofmann und König [11] gemachten Vorschlag richtiger als Graphitoxyhydroxyd bezeichnet wird, zeigt deutlich die stark verschiedenen Sauerstoffgehalte, die auf keinerlei stöchiometrisches C:O-Verhältnis schließen lassen. Dagegen erscheint vielleicht auffällig, daß der Gehalt an Hydroxylgruppen, wie er sich aus der Methylierung errechnet, bei allen untersuchten G.O. ziemlich gut dem Wert von 1 OH auf 6 C-Atome nahekommt. Dieser durch Methylierung ermittelte Gehalt an Hydroxylgruppen deckt sich auch mit dem von Ulrich Hofmann und A. Frenzel [2] bei Verbrennungen erhaltenen Mindestgehalt von 7 bis 8% H_2O an bei 100° getrockneten Präparaten. Hullet und Nelson [18] kamen bei Messungen des Dampfdrucks beim G.O. zu einem tiefsten Wert bei etwa 8% H_2O-Gehalt. Dies entspräche wieder einem Verhältnis C:OH von etwa 6:1.

Struktur von G.O.

U. Hofmann, A. Frenzel und E. Csalan [2] haben auf Grund von Drehkristallaufnahmen von G.O.-Einkristallen und von Intensitätsberechnungen im Zusammenhang mit den che-

mischen Eigenschaften eine Struktur für das G.O. vorgeschlagen, bei der die Sauerstoffatome ortsfest in äthylenoxydartiger Bindung an jeweils zwei nebeneinanderliegende C-Atome der erhalten gebliebenen C-Schichtebenen des Graphits gebunden sind. Die O-Atome können dabei in statistischer Verteilung alle möglichen Gitterstellungen einnehmen, bzw. die infolge des zu niedrigen C:O-Atomverhältnisses frei bleibenden Valenzen der C-Atome durch Doppelbindung abgesättigt sein. Die Schichtebenen sollen dabei flach und in derselben Orientierung wie im Graphit (jede zweite Schichtebene um $^1/_3$ der orthohexagonalen a-Achse verschoben und jede dritte Ebene in identischer Lage zur ersten) übereinander liegen. Abb. 1 zeigt das von U. Hofmann entworfene Modell der Graphitoxydschichtebene.

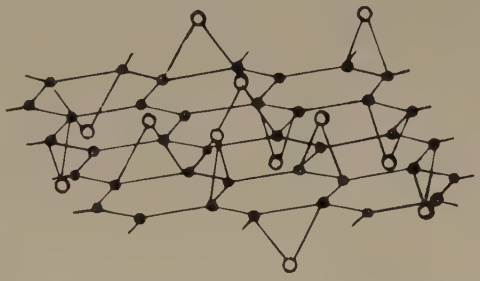


Abb. 1. Schichtebene des G.O. (G.O.-Molekül) nach Hofmann, Frenzel und Csalan.

o = O-Atome ● = C Atome

Später haben Carter, Moulds und Riley [19] darauf hingewiesen, daß die oxydativen Wirkungen des G.O. auf organische Verbindungen in einigen Fällen durchaus denen von Wasserstoffperoxyd entsprechen und daher die schon von Balfour, Riley und Robinson [9] vorgeschlagene Annahme von peroxydartigen O-O-Brückenbindungen zwischen den Graphitschichtebenen zu stützen versucht. In diesem Falle sollte es aber möglich sein, solchen peroxydartigen Sauerstoff in elementarer Form aus dem G.O. abzuspalten, was bisher noch in keinem Fall gelungen ist. Bei peroxydartiger Bindung des Sauerstoffes müßte außerdem bei der Quellung eine Aufspaltung der Brückenbindung erfolgen, dabei müßte im gequollenen G.O. die Zahl der vorhandenen Hydroxylgruppen um wesentliches größer sein als in trockenem. Dies ist auf Grund des schon vorher erwähnten Vergleichs zwischen der Methylierung in trockenem Zustand und dem Baseneintausch aus Laugen, in denen stärkste Quellung erfolgt, unmöglich. Eine Aufspaltung der -O-O-Brücken wäre außerdem

nur denkbar, wenn durch das Quellungsmittel die dann freiwerdenden O-Valenzen abgesättigt werden können. Dies ist aber in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, in denen G.O. außerordentlich gut quillt, wie z. B. Dioxan oder Pyridin, schwer vorstellbar. Eine peroxydartige Bindung des G.O.-Sauerstoffes erscheint daher als höchst unwahrscheinlich.

Auch die von U. Hofmann ursprünglich angenommene äthylenoxydartige Bindung würde eine wesentlich größere Reaktionsfähigkeit des gebundenen Sauerstoffes erwarten lassen, als sie tatsächlich festgestellt wird. Wie bereits mehrfach erwähnt, deuten die Ergebnisse von Methylierung und Baseneintausch darauf hin, daß in wässerigen oder alkalischen Suspensionen keine Aufspaltung der O-Bindung unter Anlagerung von Wasser stattfindet. Auch die zu erwartende Aufspaltung des Äthylenoxydringes durch Halogenwasserstoffsäuren oder durch Ammoniak tritt nicht ein, wie bereits U. Hofmann und Mitarbeiter [2] feststellten.

Um dieses Verhalten neuerdings zu prüfen, wurden die folgenden Versuche durchgeführt:

Über G.O. 3 wurde bei 70° durch vier Stunden ein Strom von trockenem HCl-Gas geleitet und das Präparat nachher im Hochvakuum bei 70° bis zur Gewichtskonstanz entgast. Eine Methylierung und Methoxylbestimmung des so behandelten Präparates ergab 5,9 mval CH_3O/g G.O. Chlorbestimmung nach Carius ergab 0,5 mval Chlor/g G.O. Das Präparat zeigte dasselbe Röntgenbild wie vor der Behandlung mit HCl.

Auf G.O. 4, bzw. 6 wurden steigende Konzentrationen einer wässerigen Bromwasserstoffsäure bei 70° je 24 Stunden unter öfterem Umschütteln einwirken gelassen. Nach Behandeln mit zwei-, bzw. dreinormaler HBr und Hochvakuumtrocknung ergaben sich bei der Verbrennung C- und H-Gehalte, die mit den Werten der Verbrennung vor der HBr-Behandlung gut übereinstimmen. Eine Zunahme des H-Gehaltes konnte nicht festgestellt werden. Das Röntgenbild zeigte keine Veränderung.

Nach Behandeln mit sechsnormaler HBr zeigte das Röntgenbild von 4 weitgehenden Abbau des G.O., die Verbrennung ergibt hier 79,0% und 0,44% H gegenüber 63,1% und 1,29% H vor der Behandlung mit HBr.

24stündiges Einwirkenlassen von zweinormaler Jodwasserstofsäure ergibt im Röntgenbild sichtbaren weitgehenden Abbau

bis zu einem Schichtabstand von 3,7 Å. Die Verbrennung gibt 74,9% C und 0,8% H (Präparat 4).

Weiters wurde G.O. mit wasserfreiem NH_3 in verschiedener Weise behandelt:

Bei länger fortgesetztem Überleiten von trockenem NH_3-Gas über G.O. bei 70° konnten nach Entgasung im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz NH_3-Gehalte bis zu 7 mval/g G.O. bestimmt werden. Die Bestimmung des Ammoniakgehaltes im G.O. erfolgte einerseits durch Zerstörung des G.O. in konzentrierter Schwefelsäure mit Zusatz von Kaliumsulfat und etwas Quecksilber nach Kjeldahl und Bestimmung des Ammonsulfates durch Destillation, andererseits wurden völlig übereinstimmende NH_3-Gehalte gefunden, wenn das G.O. nur mit konzentrierter Lauge versetzt und dann das frei werdende NH_3 abdestilliert wurde.

Behandeln von G.O. 3 mit NH_3 unter Druck im Autoklaven ergab bei 35° C und Drucken bis zu 50 atü ohne Abbau eine Aufnahme von 4,60 mval/g NH_3, das durch Lauge leicht abspaltbar war, Steigerung von Druck oder Temperatur ergab völligen Abbau bis zu einem Schichtabstand von 3,7 Å.

Alle diese Untersuchungen beweisen deutlich, daß keine der bekannten Methoden zur Aufspaltung der Sauerstoffbindung im G.O. unter Bildung von Halogenhydrinen oder -Aminen, wie bei den Äthylenoxyden führt. Auch die gefundene Ammoniakaufnahme von G.O. läßt keinen solchen Schluß zu, da sie, wie die Abgabe des gesamten NH_3 bei einfacher Destillation mit KOH beweist, nur eine Neutralisation des sauren Wasserstoffes im G.O. darstellt. Damit stimmt auch die Höchstmenge an eingetauschtem NH_4-ion überein. Ebenso zeigen diese Versuche deutlich, daß durch Reduktion nie G.O. erhalten wird, das eine größere Menge von OH-Gruppen erhält, als sie bereits von vornherein vorhanden ist. In allen Fällen wird bei der Reduktion z. B. mit sechsnormaler HBr oder zweinormaler HJ, bzw. mit NH_3 unter Druck ein Abbau des G.O. unter starker Verringerung des Sauerstoffgehaltes beobachtet, der zu Produkten führt, die in ihren Eigenschaften vom G.O. grundsätzlich verschieden sind, nämlich bei einem Schichtabstand, der nur mehr wenig größer ist als im Graphit, kein Quellvermögen und keine explosive Zersetzung bei raschem Erhitzen mehr zeigen. Eine Darstellung eines Graphithydroxydes, wie es z. B. der Thieleschen „Formel"

entsprechen würde, erscheint unmöglich. Auch die früheren Untersuchungen U. Hofmanns und Mitarbeiter über die Reduktion des G.O. haben zu demselben Ergebnis geführt.

Für das von Ruff und Brettschneider [20] erstmalig beschriebene Kohlenstoffmonofluorid hat W. Rüdorff [21] eine Struktur vorgeschlagen, bei der die Fluoratome in Atombindung nach oben und unten an die Graphitschichtebenen gebunden sind. Die Beanspruchung der vier Valenzelektronen der C-Atome in der Schichtebene durch vier Atombindungen bedingt, daß die Graphitschicht nicht mehr aromatischen, sondern hydroaromatischen Charakter aufweist. Die Schichten sollten daher. entsprechend der tetraedrischen Verknüpfung, gewellt sein und der C-C-Abstand dem Abstand bei einfacher Bindung von 1,54 Å entsprechen. Tatsächlich wurden beim CF C-C-Abstände gefunden, die mit dieser Annahme übereinstimmen. W. Rüdorff [21] hat gleichzeitig auf die große Ähnlichkeit zwischen G.O. und Kohlenstoffmonofluorid hingewiesen. Auch U. Hofmann [2] hat bereits die Möglichkeit einer Wellung der Schichtebenen im G. O. erwähnt.

Auch beim G.O. läßt sich eine deutliche Vergrößerung des C-C-Abstandes in der Schichtebene feststellen. die einer tetraedrischen Wellung der C-Schichtebenen bei vergrößertem Abstand entsprechen könnte. Der aus den Prismeninterferenzen (200) und (020) bestimmte C-C-Abstand beträgt im Graphit 1,41 Å, während für das G.O. bei U. Hofmann, A. Frenzel und E. Csalan [2] ein C-C-Abstand von $1{,}43 \pm 0{,}002$ Å bestimmt wurde. Wir fanden in guter Übereinstimmung damit bei den verschiedenen untersuchten G.O. Werte von 1,432 bis 1,436 Å. Da der im Röntgenbild festgestellte Abstand bei einer Wellung der Flächen die Projektion des C-C-Abstandes auf die Basisfläche angibt, entspricht dies bei tetraedrischer Wellung einem C-C-Abstand von 1,525 Å (Mittelwert). Dieser Abstand wäre in guter Übereinstimmung mit dem von Schoßberger und Mark [22] aus Elektroneninterferenzen ermittelten C-C-Abstand im Cyclohexan mit $1{,}51 \pm 0{,}03$ Å oder im Äthan mit 1,52 Å. Auch im G.O. ist außerdem der überwiegende Teil der vierten C-Valenzen in der Graphitschichtebene durch Atombindung an Sauerstoff abgesättigt, wie z. B. schon der außerordentlich hohe elektrische Widerstand des G.O. [23] anzeigt, so daß auch hier die Schicht hydroaromatischen Charakter trägt.

Beim höchstfluorierten CF ergibt sich allerdings aus der röntgenographisch festgestellten Verschiebung der Prismeninterferenzen ein C-C-Abstand von 1,54 Å bei tetraedrischer Wellung entsprechend dem C-C-Abstand in den meisten aliphatischen Verbindungen und im Diamant. Der C-C-Abstand im G.O. mit 1,52 Å bleibt etwas niedriger, trotzdem ist eine Wellung der Schichtebenen infolge des hydroaromatischen Charakters und auch aus der Ähnlichkeit mit dem Kohlenstoffmonofluorid zumindest sehr wahrscheinlich.

Bei der Annahme einer Wellung der C-Schichten im G.O. wird aber das Vorliegen einer orthoständigen (äthylenoxydartigen) Bindung des Sauerstoffes außer aus den früher erwähnten chemischen Gründen auch wegen der dazu nötigen ungewöhnlichen Valenzwinkelbeanspruchung (Abb. 2) schwer möglich. Dafür scheint hier am nächstliegendsten eine Bindung des Sauerstoffes an je zwei metaständige C-Atome und bei geringer Beanspruchung des Valenzwinkels der C-Atome die Ausbildung eines Viererringes, dem die verhältnismäßig große Beständigkeit der Sauerstoffbindung gegen Aufspaltung zuzuschreiben wäre.

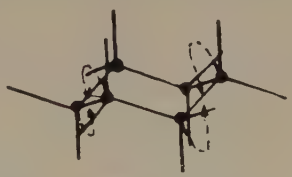


Abb. 2. Valenzwinkelbeanspruchung für die äthylenoxydartige Bindung bei Wellung der Schichten.

Das Vorliegen gewellter oder flacher Schichtebenen, ebenso wie die Anordnung des Sauerstoffes im G.O. ist durch Röntgenstrukturanalyse nur sehr schwer zu entscheiden, da das Röntgenbild des G.O. sehr linienarm ist, so daß zu wenig Interferenzen für eine eindeutige Intensitätsberechnung vorliegen. Hofmann, Frenzel und Csalan [23] haben seinerzeit für die äthylenoxydartige Bindung des Sauerstoffes und einen C-O-Abstand von etwa 1,57 Å die beste Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten gefunden, während alle anderen ebenfalls überprüften Anordnungen schlechter dem tatsächlichen Interferenzbild entsprachen. Dies erschien zunächst klar für die äthylenoxydartige Bindung zu sprechen. Insbesondere zwei Gründe scheinen aber heute trotz dieser äußerst sorgfältigen Untersuchungen eine gewisse Berechtigung dafür zu geben, die Intensitäten insbesondere im Hinblick auf die G.O.-Struktur mit hydroaromatischer Wellung der C-Ebenen und metaständiger

O-Bindung zu überprüfen. Einerseits mußten seinerzeit auf Grund des äußerst spärlich vorliegenden Materials über Kreuzgitterinterferenzen die (hk0)-Interferenzen des G.O. wegen ihrer Schärfe als Raumgitterinterferenzen angesprochen werden. Seither ist aber besonders auch durch die weiteren Arbeiten U. Hofmanns an feinkristallinen Kohlenstoffen die Kenntnis des Kreuzgittercharakters von Interferenzen wesentlich eingehender geworden. Schon U. Hofmann und D. Wilm [24] haben die (hk)-Interferenzen des G.O. als Typus von Kreuzgitterinterferenzen angeführt, die bei vollkommen scharfem Anstieg der Schwärzung von kleineren Winkeln oberflächlich das Bild ideal scharfer Raumgitterinterferenzen zeigen und nur durch den sanfteren Abfall nach größeren Glanzwinkeln ihren Kreuzgittercharakter verraten, wie es auch durch die Berechnung nach von Laue [25] verlangt wird. Andererseits konnte damals noch nicht in Betracht gezogen werden, daß ein beträchtlicher Teil des Sauerstoffes im G.O. in Form von Hydroxylgruppen vorliegt, da noch keine Untersuchungen über Baseneintausch und Methylierung durchgeführt worden waren.

Röntgenographische Untersuchung.

Von allen G.O. wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen mit CuKα-Strahlung einer mit 37 kV und 12 mA betriebenen Siemensröhre in einer Kamera von 57,3 mm Durchmesser angefertigt. Die Präparate wurden in Markröhrchen von 0,5 bis 0,6 mm ∅ aufgenommen. Die CuKβ-Strahlung wurde durch ein 0,025 mm starkes Nickelblech ausgefiltert.

(hk)-Interferenzen.

G.O. zeigt außer (00l) Interferenzen nur (hk0)-Interferenzen, die bei der Photometrierung deutlich den Charakter von Kreuzgitterinterferenzen aufweisen und daher als (hk)-Interferenzen einzelner Schichtebenen indiziert werden. Die einzelnen G.O.-Schichten sind also im Kristall in *a*- und *b*-Richtung nicht mehr zu einander orientiert und liegen nur in durchschnittlich gleichem Abstand übereinander. Interferenzen schräg zur c-Achse treten nicht auf. Bei allen untersuchten G.O. wurden nur die zwei Interferenzen (20) = (11) und (02) = (31) gefunden; die von U. Hofmann noch mit geringer Intensität festgestellten Interferenzen (40) = (22) und (42) = (51) = (13) konnten in keinem

Fall mehr festgestellt werden. Dies kann darauf zurückzuführen sein, daß wir keine kristallographisch so einwandfreien Graphite als Ausgangsmaterial zur Verfügung hatten wie den von U. Hofmann seinerzeit verwendeten fast völlig aschefreien Ceylongraphit.

Die Intensität der (hk)-Interferenzen wurde für einzelne G.O.-Schichtebenen unter folgenden Annahmen berechnet: Es wurde in allen Fällen angenommen, daß die vorhandenen O-Atome und OH-Gruppen innerhalb des angegebenen Atomverhältnisses statistisch regellos über die G.O.-Schichtebene verteilt sind. Zur Berechnung werden alle möglichen Plätze mit O-Atomen besetzt angenommen und das Streugewicht dieser angenommenen O-Atome so weit erniedrigt, daß die Wirkung der dem jeweiligen G.O.-Verhältnis entsprechenden Menge an O-Atomen, bzw. Hydroxylgruppen entspricht. Die Wasserstoff-

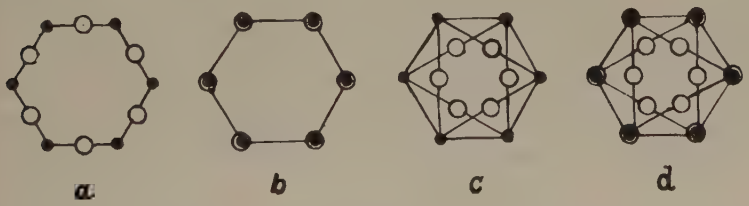


Abb. 3. Anordnung der mittleren Lagen der O-Atome, bzw. OH-Gruppen, auf die C-Atom-Sechsecknetze projiziert.
● = C o = O, bzw. OH

atome der Hydroxylgruppen wurden nicht berücksichtigt. Für folgende Anordnung der Sauerstoffatome wurden die Intensitäten berechnet: (Siehe Abb. 3):

a) O-Atome in äthylenoxydartiger Bindung über und unter den Kantenmitten. C:O-Verhältnis 2,5:1;

b) peroxydartige O bzw. Hydroxylgruppenbindung über und unter den C-Atomen. C:O-Verhältnis 2,5:1;

c) metaständige Bindung der Sauerstoffatome über und unter den Schichtebenen. C:O-Verhältnis 2,5:1;

d) gleichzeitige Bindung des Sauerstoffes in Metastellung nach c) und Bindung von Hydroxylgruppen nach b) C:O:OH-Verhältnis 6:1,6:1.

Als Grundlage für die Berechnung wurde der Atomformfaktor für C in einfacher Bindung (Diamant) nach Lonsdale [26]

entsprechend der Annahme gewellter C-Ebenen und der von James und Brindley [27] angegebene Faktor für Sauerstoff verwendet. Polarisations- und Lorentzfaktor für Debyeaufnahmen, ebenso der Häufigkeitsfaktor wurden berücksichtigt. Die Adsorption wurde vernachlässigt. Einen Vergleich zwischen den errechneten Werten und den von Hofmann, Frenzel und Csalan [23] gemessenen, bzw. aus eigenen Aufnahmen geschätzten Werten für die Intensitäten der (hk)-Interferenzen zeigt Tabelle 5.

Tabelle 5.

Intensitäten der (hk)-Interferenzen.

Indizierung	I gemessen[1]	I geschätzt	I berechnet nach			
			a	b	c	d
(11)	345	st.	810	191	300	300
(31)	100	m.	100	100	100	100
(22)	(< 1)	—	—	10	56	32
(42)	40	—	124	28	54	48

[1] Werte gemessen bei U. Hofmann, A. Frenzel und E. Csalan [23]. Alle Intensitäten sind zum besseren Vergleich auf I (31) = 100 bezogen.

Bei äthylenoxydartiger Bindung des Sauerstoffes würde also bei Vorliegen eines Kreuzgitters einzelner Schichtebenen die Intensität von (11) gegenüber (31) wesentlich zu hoch, ebenso wie auch die Intensität von (42) wesentlich zu hoch erhalten wird. Bindung von O-Atomen nur ober oder unter den C-Atomen würde die Intensität von (11) gegenüber (31) zu gering werden lassen, während Anordnung *c* und *d* das Verhältnis (11) zu (31) richtig wiedergeben. Die für (22) und (42) gefundenen Intensitäten entsprechen allerdings in keinem Fall den von U. Hofmann gemessenen Werten und es müßten diese Interferenzen auf Grund ihrer errechneten Intensitäten auch auf unseren Aufnahmen noch sichtbar sein. Doch muß hier noch der Kreuzgittercharakter der Interferenzen berücksichtigt werden. Auf Grund der von Laue [25] angegebenen Gleichung für die Intensitätsverteilung der Kreuzgitterinterferenzen bei durchsichtigen Präparaten

$$I_{hk} = C \frac{1}{\sin \vartheta \sqrt{\sin^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta_{hko}}}$$

wird der Abfall nach größeren Winkeln bei Interferenzen mit großem Winkel immer flacher, die Interferenzen werden einseitig stärker verbreitert. Bereits bei dem noch kein vollkommenes Kreuzgitter zeigenden Kohlenoxydkohlenstoff haben Hofmann und Wilm [24] festgestellt, daß alle Interferenzen mit $\vartheta > 45^0$ unsichtbar werden. Auch bei allen anderen feinkristallinen Kohlenstoffen treten solche Interferenzen nicht auf. Hier wäre außerdem denkbar, daß eine nicht im ganzen Kristall gleichmäßig erfolgte Wellung der Schichtebenen, bzw. das Herausrücken einzelner C-Atome aus den Gleichgewichtslagen die Intensitäten der höheren (hk)-Interferenzen stärker beeinflussen könnte. Es dürfte also dem Fehlen dieser Interferenzen, bzw. ihrem Intensitätsverhältnis keine allzu entscheidende Bedeutung für die vorliegende Lage der O-Atome zuzusprechen sein. Gerade bei der äthylenoxydartigen Bindung des Sauerstoffes würden die Intensitäten von (22) und (42) zwar bei Annahme geordneter Lage der Schichtebenen übereinander wie im Graphit gut übereinstimmen [23], da aber der Kreuzgittercharakter der Interferenzen zur Annahme der ungeordneten Lage der Schichtebenen zwingt, wird das Intensitätsverhältnis von (22) und (42) gegenüber (11) und (31) gerade bei dieser Annahme besonders ungünstig.

Die Intensitätsberechnung für die wenigen auftretenden (hk)-Interferenzen erlaubt so zwar keine eindeutige Entscheidung für die Atomlagen in a- und b-Richtung, wohl aber steht insbesondere die Annahme d, die einen durchschnittlichen Gehalt an OH-Gruppen und metaständig gebundenem Sauerstoff, wie er der chemischen Untersuchung mehrerer G.O. entspricht, annimmt, nicht im Widerspruch mit der Intensitätsberechnung.

(00l)-Interferenzen.

Auch die Untersuchung der Atomanordnung in Richtung der c-Achse ist beim G.O. dadurch erschwert, daß nur eine, bzw. zwei (00l)-Interferenzen auftreten. In allen Fällen ist die Interferenz des Schichtabstandes, die wir, da wegen der ungeordneten Lage der Schichtebenen übereinander keine höhere Identitätsperiode auftritt, mit (001) indizieren, mit großer Intensität sichtbar, so daß an ihrer Lage die Aufweitung des Schichtabstandes bei der reversiblen und eindimensionalen Quellung bequem verfolgt werden kann. Die nächste Ordnung (002) tritt

aber bereits nur mehr bei bestimmten Quellungsstufen mit genügender Intensität auf. Alle höheren Ordnungen fehlen.

Während die Quellung von Graphitpulvern über verschiedenen Wasserdampfdrucken im allgemeinen zu einer stetigen Aufweitung des Gitters in Richtung der c-Achse bis auf etwa 11 Å ohne definierte Zwischenstufen führt, wobei die (002)-Interferenz innerhalb eines gewissen Gebietes größere Intensität aufweist, zeigte die Quellung von G.O. in Dioxan, die bis zur größten bisher gemessenen Aufweitung der Schichten (14,5 Å) unter vollkommenem Zusammenhalt der Kristalle führt, ein anderes Bild. Die Quellung über Dioxan bei verschiedenen Dampfdrucken ergibt zwei im Röntgenbild deutlich unterschiedene Quellungsstufen, bzw. manchmal das Vorliegen beider Quellungsstufen nebeneinander. In beiden Quellungsstufen treten neue Interferenzen auf, die an orientierten Aufnahmen von über Dioxan gequollenen G.O.-Filmen, wie sie durch Ausgießen und Eintrocknen wässeriger Suspensionen von G.O. auf glatten Flächen entstehen, durch ihre Textur einwandfrei als höhere (001)-Interferenzen indentifiziert werden konnten. Dadurch erschien auch hier eine Möglichkeit gegeben, Intensitätsberechnungen für die (001)-Interferenzen durchzuführen.

Von den G.O. 3, 4, 5 und 6 wurden etwa 0,1 mm dicke Filme durch Ausgießen wässeriger Suspensionen auf dünnes Kupferblech hergestellt; nach dem Eintrocknen wurden die Filme vom Kupferblech abgelöst und im Hochvakuum bei 70° getrocknet. Schmale Filmstreifen wurden dann im Markröhrchen in Exsiccatoren durch zwei bis drei Wochen entweder über Dioxan beim Schmelzpunkt (12°) oder über Dioxan bei 20° aufbewahrt. Gleichzeitig wurde die Gewichtszunahme von im Wägegläschen eingewogenem G.O. über Dioxan bei 12° und 20° bestimmt. Nach zwei bis drei Wochen wurden die Markröhrchen rasch entnommen, etwa 1 bis 2 cm vom Präparat entfernt abgeschmolzen und die Abschmelzstelle mit Wachs gedichtet. Diese Präparate wurden in einer Kamera von 114,6 mm ∅, sonst wie vorher beschrieben, mit CuKα-Strahlung aufgenommen. Die mit der Blättchenebene senkrecht zum Primärstrahl orientierten Präparate wurden während der Aufnahmen gedreht.

So wurden in fast allen Fällen Aufnahmen erhalten, die Präparate von völlig einheitlichen Quellungsstufen zeigten. Nur in einigen wenigen Fällen wurden beide Quellungsstufen

nebeneinander festgestellt. Abb. 4 zeigt die Aufnahmen eines G.O.-Films nach Hochvakuumtrocknung, nach Quellung über Dioxan bei 12° und nach Quellung über Dioxan bei 20°.

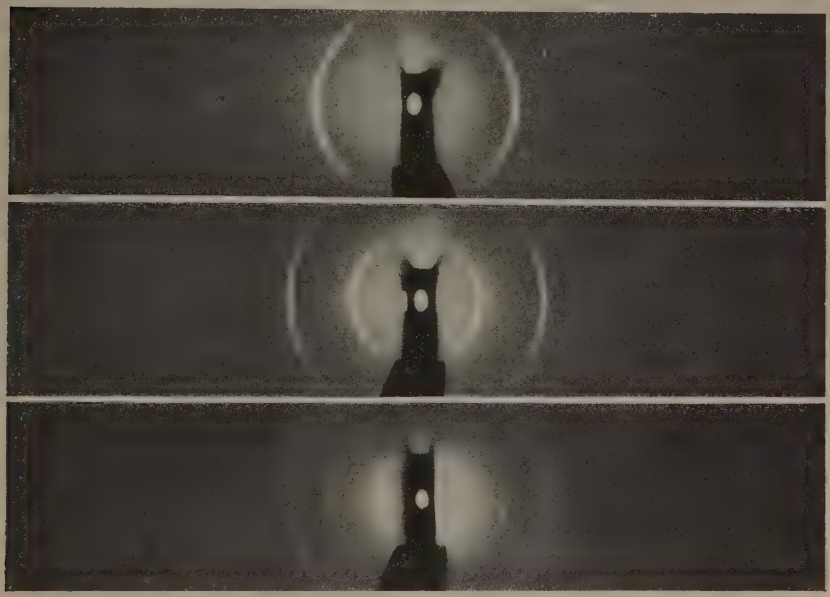


Abb. 4. Röntgenaufnahmen orientierter Graphitoxyhydroxyd-Filme vor und nach Quellung über Dioxandampf bei 12°, bzw. 20°.
a = G.O.-Hochvakuum, trocken. — *b* = G.O. über Dioxan bei 12°, 1. Stufe. — *c* = G.O. über Dioxan bei 20°, 2. Stufe.

1. Stufe:

Über schmelzendem Dioxan bei 12° wurden von G.O. 13% Dioxan/g Trockensubstanz aufgenommen. Dabei wurde der Schichtabstand in allen Fällen von 6,1 auf 9,8 Å aufgeweitet. In dieser Quellungsstufe tritt neben der intensiven (001)-Interferenz bei 9,8 Å noch die Interferenz (002) mit guter Intensität auf. Die Lage dieser Interferenz mit 4,9 Å entspricht gleichzeitig gut der stärksten Interferenz des flüssigen Dioxans, ist aber im G.O. durch ihre Schärfe und Textur einwandfrei als (00 l)-Interferenz zu identifizieren. Höhere (00 l)-Interferenzen treten nicht auf.

2. Stufe:

Bei 20° wurden von G.O. aus Dioxandampf etwa 57% Dioxan/g Trockensubstanz aufgenommen. Aus der Lage der

(001)-Interferenz ergibt sich ein Schichtabstand von 14,5 Å. Daneben treten die Interferenzen (002) und (003) mit großer Intensität und (004) und (006) mit sehr geringer Intensität auf. Hier entspricht die Lage der nach (001) intensivsten, völlig scharfen (003)-Interferenz wieder mit 4,83 Å ungefähr der stärksten Interferenz des flüssigen Dioxans.

Diese Ergebnisse der Röntgenuntersuchung der Quellungsprodukte von G.O. mit Dioxan schienen uns eine gewisse Aussicht zu bieten, die verschiedenen Möglichkeiten für die Struktur des G.O. in Richtung der c-Achse, bzw. die Art der Dioxaneinlagerung durch Intensitätsberechnungen zu überprüfen.

Neben einigen anderen weniger wahrscheinlichen Annahmen, die auch durch die Intensitätsberechnungen ausgeschlossen werden, haben wir dabei folgende Annahmen für die Struktur der Makromoleküle des G.O. untersucht.

I. Flache C-Ebenen, C-C-Abstand 1,43 Å, O-Atome orthoständig über und unter den Schichtebenen gebunden, C-O-Abstand 1,57 Å entsprechend einer Entfernung der O-Atome von den Schichtebenen von etwa 1,4 Å. (Annahme von Hofmann, Frenzel und Csalan [23].) C:O-Atomverhältnis 2,5:1. Das Vorliegen von OH-Gruppen an den Schichtebenen an Stelle eines Teiles der O-Atome, die ebenfalls einen Abstand von 1,4 bis 1,5 Å von den Schichtebenen aufweisen müßten, beeinflußt innerhalb des gegebenen C:O-Verhältnisses die Intensitäten dieser Anordnung nicht wesentlich.

II. Tetraedrisch gewellte C-Ebenen, C-C-Abstand 1,52 Å, O-Atome metaständig über und unter den Schichtebenen gebunden, C-O-Abstand 1,43 Å (Summe der Atomradien), Valenzwinkel am Sauerstoff 120°, Entfernung der O-Atome von den jeweils unteren, bzw. oberen Begrenzungsflächen der C-Schicht 0,72 Å, C:O-Atomverhältnis 2,5:1. Eventuelle Bindung von Hydroxylgruppen an den Schichtebenen nicht berücksichtigt.

III. Tetraedrisch gewellte C-Ebenen wie II. Entsprechend der chemischen Untersuchung Sauerstoff und OH-Gruppen an den Schichtebenen gebunden, C:O:OH-Verhältnis wie 6:1,6:1. O-Atome metaständig über und unter den Schichtebenen wie II, OH-Gruppen über und unter den C-Atomen der Schichtebenen, Abstand von den jeweils oberen und unteren Begrenzungsflächen der Schicht 1,43 Å.

Für die Molekülstruktur des Dioxans dürfte nach den verschiedenen Angaben, die sich auf Ramanspektrum [28], Elektronenbeugung [29] und Dipolmessungen [30] stützen, der Sesseltyp mit tetraedrischer Wellung die wahrscheinlichste Anordnung sein. Wir haben daher in den hier durchgeführten Strukturuntersuchungen diese Anordnung gewählt (C-C-Abstand 1,54 Å, C-O-Abstand 1,44 Å, Winkel C-O-C und C-C-O 109° [29]).

Die Aufweitung der G.O.-Schichten gegenüber dem hochvakuumgetrockneten G.O. ergibt sich aus dem Schichtabstand der gequollenen Präparate in der ersten Stufe zu 3,7 Å und in der zweiten Stufe zu 8,4 Å (9,8—6,1 Å, bzw. 14,5—6,1 Å). Dies entspricht gut dem Platzbedarf einer Dioxanschicht in der ersten und zweier Dioxanschichten in der zweiten Stufe. Für die Art der Einlagerung dieser Dioxanschichten ergeben sich die Möglichkeiten a) einer Einlagerung der Dioxanmoleküle flach mit der gewellten Sechseckebene parallel zu den G.O.-Schichten und b) einer Einlagerung der Dioxanmoleküle senkrecht zwischen den Schichten. Dazwischen sind auch Übergänge vorstellbar.

Aus der Aufweitung der G.O.-Schichten in der ersten Stufe ergibt sich, daß bei der Annahme a) die Dioxanmoleküle von den OH-Gruppen der nach III gewellt angenommenen G.O.-Schichtebene einen Abstand von etwa 2,9 Å, von den O-Atomen bei flacher Schichtebene nach I von etwa 3,2 Å aufweisen müßten. In der zweiten Stufe ergibt sich, wenn für den Abstand der Dioxanschichten voneinander der durch die Interferenz des flüssigen Dioxans gegebene Abstand von 4,9 Å angenommen wird, ein etwas kleinerer Abstand zwischen Dioxan und G.O. von etwa 2,85 Å nach III und 3,1 Å nach I.

Während diese Abstände durchaus im Bereich der Möglichkeit liegen, erscheint die Einlagerung von Dioxan mit seiner Molekülebene senkrecht zu den G.O.-Schichten nach b) räumlich wegen der viel zu kleinen notwendigen Abstände zwischen Dioxan und G.O.-Schicht, bzw. zwischen den Dioxanschichten der zweiten Stufe nicht möglich. Ebenso schließt die Intensitätsberechnung diese Möglichkeit in beiden Stufen einwandfrei aus, da in der ersten Stufe (003) sichtbar werden müßte und in der zweiten Stufe das Intensitätsverhältnis (002) zu (003) falsch wiedergegeben wird.

Es werden daher bei der Intensitätsberechnung nur die Werte für Annahme a) mit flach eingelagerten Dioxanmolekülen

angeführt, dabei erscheint es aber möglich, daß die Dioxanmoleküle um geringe Beträge gegen die Schichtebene gedreht vorliegen. Tabelle 6 gibt die geschätzten und berechneten Intensitäten für die Annahmen I, II und III. In der ersten Stufe wurde eine flach liegende Dioxanschicht, in der zweiten Stufe unter A zwei flache Dioxanschichten mit einem Abstand zwischen den Dioxanschichten von 4,8 Å in der Mitte des G.O.-Schichtzwischenraumes angenommen. Die für die zweite Stufe unter B angeführten Intensitäten wurden errechnet für die Annahme, daß die Dioxanschichten unter Aufweitung des Abstandes zwischen ihnen an die O-Atome, bzw. OH-Gruppen des G.O., bis auf 2,75 Å angenähert werden. Dieser Abstand entspricht etwa dem Abstand der O-Atome bei der Ausbildung von Wasserstoffbrücken, wie er z. B. von Zachariasen [31] für Alkohole, bzw. Bernal und Fowler [32] und Morgan und Warren [33] im flüssigen Wasser knapp oberhalb des Schmelzpunktes angegeben wird. Die Annahme einer Wechselwirkung zwischen den Äthersauerstoffen des Dioxans und den OH-Gruppen des G.O. scheint auch deshalb möglich, da die Höchstmenge des eingelagerten Dioxans in der zweiten Stufe eben etwa der Menge der im G.O. vorhandenen Hydroxylgruppen entspricht, bzw. größere Dioxanmengen nicht aufgenommen werden.

Tabelle 6.

Intensitäten der (001)-Interferenzen.

Indizierung	1. Stufe				2. Stufe						
	I gesch.				I gesch.	A			B		
		I.	II.	III.		I	II	III	I	II	III
(001)	s. s. st.	100	100	100	s. st.	100	100	100	100	100	100
(002)	s. st.	15	25	20	m.	12	17	16	6	4	10
(003)	—	0,1	1,5	0,8	st.	20	28	26	14	11	20
(004)	—	0,4	0,6	0,8	s. s. schw.	0,0	0,9	0,4	0,8	7	0,9
(005)	—	0,3	0,0	0,1	—	—	0,1	0,0	—	0,0	—
(006)	—	0,7	0,0	0,1	s. s. schw.	0,9	1,1	1,3	0,3	0,0	0,9

In der ersten Stufe entsprechen sowohl die für Annahme I wie für Annahme III berechneten Werte gut den beobachteten Intensitäten.

In der zweiten Stufe entsprechen die Anordnungen A II sowie B III am besten den tatsächlich beobachteten Intensitätsverhält-

nissen. Auch B I könnte in Betracht gezogen werden. Gegen die Annahme A II, die das Vorhandensein von Hydroxylgruppen außer acht läßt, spricht einwandfrei der chemische Befund, der zur Annahme von Hydroxylgruppen zwischen den Schichten zwingt.

Die Anordnung B III, die am besten die geschätzten Intensitäten wiedergibt, ist gleichzeitig die chemisch wahrscheinlichste. Sie berücksichtigt bei Wellung der C-Ebenen das Vorhandensein von Hydroxylgruppen zwischen den Schichten entsprechend der Analyse, und die Einlagerung der Dioxanschichten erfolgt so, daß zwischen diesen Schichten ein Abstand von etwa 5 Å vorliegt. Dieser Abstand ist nur um weniges größer als der häufigste Molekülabstand im flüssigen Dioxan, den die Interferenz bei 4,8 bis 4,9 Å anzeigt. Demgegenüber würde die Anordnung B I, deren Intensitätsverhältnisse ebenfalls annähernd entsprechen könnten, einen ziemlich stark vergrößerten Abstand zwischen den Dioxanschichten von 5,5 Å erfordern, was nicht wahrscheinlich erscheint.

Das Vorliegen gewellter Schichtebenen im G.O., wie es infolge der Absättigung des größten Teiles der vierten C-Valenzen durch Atombindung am wahrscheinlichsten ist, wird also durch die Intensitätsberechnung für die Atomlagen in Richtung der *c*-Achse nicht ausgeschlossen. Ebenso lassen die errechneten Intensitäten für die (hk)-Interferenzen die bei gewellten Schichtebenen wahrscheinlichste metaständige Bindung der O-Atome neben Hydroxylgruppen zu.

Die chemische und röntgenographische Untersuchung führen also etwa zu folgendem Bild für die Struktur des G.O., das auch mit den bisher bekannten Eigenschaften des G.O. in Einklang steht.

Die Kohlenstoffschichtebenen des Graphits haben infolge der Absättigung eines großen Teiles der freien vierten C-Valenzen bereits überwiegend hydroaromatischen Charakter und sind dementsprechend gewellt mit einem C-C-Abstand von 1,52 Å.

Die Schichten liegen nur mehr in durchschnittlich gleichem Abstand, aber gegeneinander unorientiert übereinander.

Der überwiegende Teil der vierten Valenzen der Kohlenstoffatome in der Schichtebene ist einerseits durch O-Atome,

andererseits durch Hydroxylgruppen abgesättigt. Die O-Atome sind in statistischer Verteilung abwechselnd ober- und unterhalb der Schichtebenen an je zwei metaständige C-Atome mit einem C-O-Abstand von etwa 1,43 Å gebunden.

Das Verhältnis der C-Atome zu den metaständigen O-Atomen kann dabei von $C:O = 6:1$ bis $6:2{,}5$ schwanken, ohne daß sich dabei die charakteristischen Eigenschaften des G.O., wie z. B. explosive Zersetzung und Quellfähigkeit, wesentlich ändern.

Die OH-Gruppen des G.O. sind im Abstand von etwa 1,43 Å oberhalb und unterhalb der C-Atome gebunden, und zwar beträgt das Verhältnis von C-Atomen zu OH-Gruppen im G.O., wie es sich insbesondere aus der Methylierung ergibt, anscheinend weitgehend unabhängig vom C:O-Verhältnis etwa 6:1. Dasselbe Verhältnis ergibt sich nach Hofmann und Frenzel [2] und eigenen Analysen auch aus der Verbrennung besonders sorgfältig getrockneter Präparate. Die Menge der OH-Gruppen scheint auch bei geringer werdendem Sauerstoffgehalt des G.O. weitgehend erhalten zu bleiben. So ergibt z. B. das gegenüber Präparat 1 wesentlich weniger hoch oxydierte Präparat 1a bei der Methylierung denselben Gehalt an OH-Gruppen wie Präparat 1 und zeigt aber noch volle Quellfähigkeit und explosive Zersetzung ebenso wie das charakteristische Röntgenbild des G.O. Auch Hofmann und Holst [13] fanden bei der Methylierung von G.O.-Präparaten nach thermischem Abbau bei 130° noch kaum eine Abnahme der nach Methylierung erhaltenen Methoxylwerte, während nach Abbau bei 180° mit dem fast völligen Verlust der Quellfähigkeit und weitgehender Abnahme des Schichtabstandes auch eine starke Abnahme des Gehaltes an sauren Gruppen festgestellt wurde.

Vielleicht lassen diese Beobachtungen den Schluß zu, daß die besonderen Merkmale des G.O., wie der Schichtabstand von etwa 6 Å, mit unorientierter Lagerung der Schichten übereinander und die Quellung wie die explosive Zersetzung auch wesentlich von dem Gehalt an OH-Gruppen zwischen den Schichtebenen abhängig sind.

Von Hofmann, Frenzel und Csalan [23] wurde bei Verfolgung des thermischen Abbaues von G.O. zu Graphit mit abnehmenden Sauerstoffgehalten eine beträchtliche Zunahme der Leitfähigkeit des G.O. festgestellt, auch solange noch die übrigen

charakteristischen Eigenschaften des G.O. unverändert geblieben waren. Es scheint also mit sinkendem Sauerstoffgehalt und damit unvollständiger Absättigung der vierten Valenzen eine Zunahme freier Elektronen an den Schichtebenen und keine Absättigung der nicht besetzten Valenzen der Kohlenstoffschicht durch Doppelbindung einzutreten.

An den Rändern der G.O.-Schichtebenen können außerdem noch in geringer Menge (etwa 0,3 bis 0,5 mval/g G.O. [13]) Gruppen von stärker saurem Charakter, wahrscheinlich Carboxylgruppen, vorhanden sein. Wegen ihrer geringen Menge wurden diese Gruppen, die sich bereits durch Methylalkohol-Salzsäure-Gemisch methylieren lassen, bei den vorliegenden Untersuchungen nicht in Betracht gezogen.

Das Modell einer G.O.-Schichtebene und die Schichtenfolge im trockenen G.O. und nach Quellung mit Dioxan in beiden Quellungsstufen, wie es aus den vorhergehenden Überlegungen wahrscheinlich erscheint, zeigen Abb. 5a und 5b.

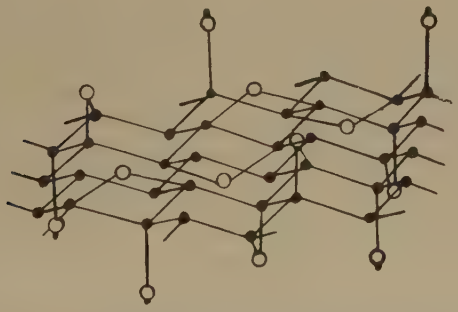


Abb. 5a. Struktur der Graphitoxyhydroxyd-Schichtebene (G.O.-Molekül). (Gewellte C-Ebene, metaständige Bindung von O bei gleichzeitiger Bindung von OH-Gruppen an der Schichtebene.)
● = C-Atome o = O-Atome ȯ = OH-Atome

Das G.O. wäre an sich richtiger als Kohlenstoffoxyhydroxyd zu bezeichnen, da der graphitische Charakter der Kohlenstoffschicht infolge der Wellung nicht mehr gegeben erscheint und der Gehalt an Hydroxylgruppen maßgebend für die Eigenschaften der Verbindung ist. Der beim Abbau beobachtete kontinuierliche Übergang in Graphit, bzw. die nur aus kristallinem Graphit mögliche Darstellung lassen es aber richtiger erscheinen, die Verbindung entsprechend dem Vor-

schlag von Hofmann und König [11] als Graphitoxyhydroxyd zu bezeichnen.

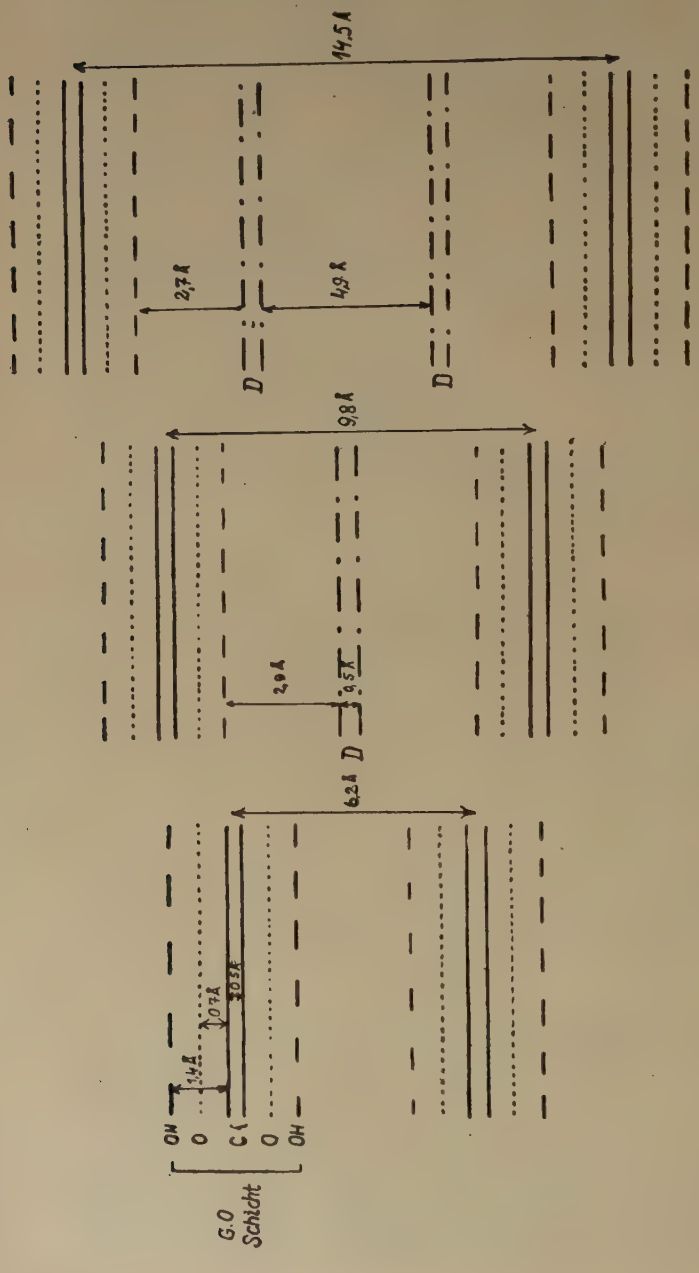


Abb. 5b. Struktur der Schichtebenen. Schichtebenenfolge, Schichtabstand G.O. trocken und nach Quellung über Dioxan 1. und 2. Stufe. (Schnitt in Richtung der orthohexagonalen o-Achse.)

Quellung von Graphitoxyhydroxyd.

Alle bisherigen Angaben über die Quellung des G. O. weisen darauf hin, daß Quellung nur in Flüssigkeiten mit hohem Dipolmoment erfolgt. Die besonders starke Quellung in Dioxan, einem dipolfreien Lösungsmittel, die wir zur Strukturberechnung ausnützen konnten, widerspricht den bisherigen Feststellungen. Gleichzeitig wurde bei der Quellung über Dioxan eine Aufweitung des Schichtabstandes bis auf 14,5 Å festgestellt, während im neutralen Wasser trotz der hohen Dielektrizitätskonstante, die Aufweitung des Schichtabstandes nur 11 Å erreicht. Eine größere Aufweitung als 11 Å konnten wir außer bei Dioxan nur noch in konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure beobachten, in denen die Quellung bis zu einem Schichtabstand von 12,6 Å erfolgt.

Entgegen den bisherigen Feststellungen, daß die Quellung des G.O. kontinuierlich erfolgt, ergibt die Quellung über Dioxan einen diskontinuierlichen Verlauf, der, wie es die Strukturberechnungen wahrscheinlich machen, mit der Ausbildung von zwei diskreten Dioxanschichten zwischen jeder G.O.-Schicht beendet ist. Die dabei eingelagerte Höchstmenge an Dioxan entspricht annähernd der vorhandenen Menge an Hydroxylgruppen und die Abstände zwischen den Dioxan- und G.O.-Schichten mit etwa 2,8 Å dem bei der Ausbildung von Wasserstoffbrücken bekannten Abstand. Für die besonders bevorzugte Einlagerung des Dioxans könnte vielleicht auch die geometrische Ähnlichkeit des sesselförmigen Dioxanmoleküls mit der gewellten G.O.-Schichtebene eine gewisse Rolle spielen.

Hendricks und Jefferson [34] machen so z. B. für die Struktur der Wasserschichten in Silikaten die Annahme, daß sich hier Sechsecknetze aus Wassermolekülen ausbilden, deren Kantenlänge gut mit der Sechseckkante der Silikatschichten übereinstimmt. Diese Wasserschichten sollen dann gegenseitig und mit den Silikatschichten durch H-Brücken verbunden sein.

Bei dem zweiten bisher bekannten Beispiel der eindimensionalen innerkristallinen Quellung, dem Montmorillonit, haben Bradley, Grim und Clark [35] bei der Quellung eine diskontinuierliche Wasseraufnahme festgestellt. Die später von U. Hofmann und A. Hausdorf [36] neuerlich durchgeführten Untersuchungen haben zu einer Erklärung für die scheinbar

kontinuierliche Wasseraufnahme von Pulverpräparaten geführt. Danach werden in unregelmäßiger Folge zwischen den Silikatschichten ganze Wasserschichten eingelagert, die aber im allgemeinen regellos über den ganzen Kristall verteilt sind, so daß ihre Zahl jedes beliebige Verhältnis zur Zahl der Silikatschichten annehmen kann. Dabei soll bei Wassergehalten, bei denen die Zahl der Wasserschichten ein ganzzahliges Vielfaches der Zahl der Silikatschichten beträgt, eine regelmäßige Verteilung der Wasserschichten überwiegen, die das Auftreten höherer (001)-Interferenzen ermöglicht.

Auch bei der Quellung von G.O. über Wasser tritt zwischen einem Schichtabstand von etwa 8,3 bis 11 Å die (002)-Interferenz auf und zeigt bei etwa 9 Å-Abstand ein Maximum. Der Abstand von 9 Å entspricht aber einer Aufweitung der G.O.-Schichten um etwa 3 Å, also um die Dicke einer Wasserschicht. Es scheint also auch beim G.O. möglich, daß das Auftreten dieser Interferenz gerade die Einlagerung einer abgeschlossenen Wasserschicht zwischen jeder G.O.-Schicht anzeigt, bzw. daß die Einlagerung des Wassers ähnlich erfolgt, wie es von U. Hofmann und A. Hausdorf [36] für den Montmorillonit vorgeschlagen wurde.

Eine neuerliche Untersuchung der Quellung des G.O. bei verschiedenen Wasserdampfdrucken, die wir an drei verschiedenen G.O. durchführten, ergab in den Dampfdruckkurven der Quellung in allen Fällen etwa bei einem Wasserdampfpartialdruck von 9 mm Hg und einer Wasseraufnahme von ungefähr 0,1 g H_2O/g HV trockenes G.O. einen deutlich erkennbaren Knick. Ebenso fanden wir in der Kurve, die den Schichtabstand in Abhängigkeit vom Wasserdampfdruck angibt, einen Knick bei etwa demselben Wasserdampfpartialdruck und eine zweite Richtungsänderung der Kurve bei etwa 9 Å Schichtabstand. Abb. 6 zeigt die Wasseraufnahme von G.O. 4 und 5 in g H_2O/g HV getrockneter Substanz, bzw. die Zunahme des Schichtabstandes in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck.

Die Untersuchung der Quellung erfolgte so, daß die G.O. im Wägegläschen in Exsiccatoren über Schwefelsäure-Wasser-Mischungen verschiedener Konzentration durch mehrere Wochen bei 20° bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt wurden und die Wasseraufnahme aus der Gewichtszunahme bestimmt wurde.

Gleichzeitig wurden Markröhrchen mit den G.O. in den Exsiccatoren aufbewahrt und — bei erreichter Gewichtskonstanz der Präparate in den Wägegläschen — entnommen, sofort 2 cm

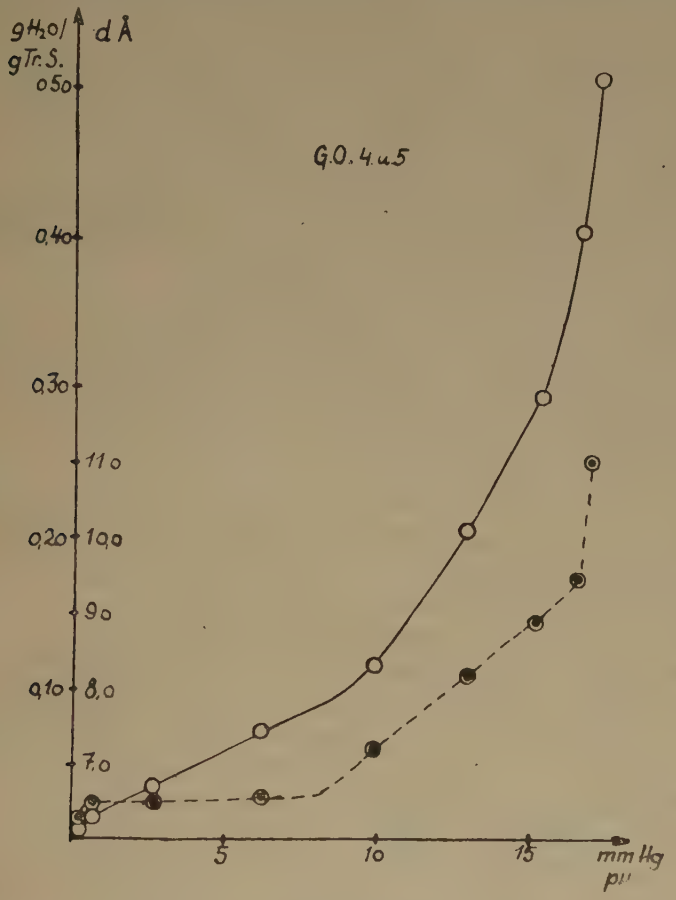


Abb. 6. Wassergehalt und Schichtabstand in Abhängigkeit vom Dampfdruck (20°).

—— Wassergehalt - - - - Schichtabstand

vom Präparat entfernt abgeschmolzen und die Abschmelzstelle mit Wachs gedichtet. Aus den Röntgenaufnahmen dieser Präparate wurden die Schichtabstände bestimmt. Die Resultate für die verschiedenen G.O. stimmten völlig überein.

Eine Deutung des Verlaufes von Wasseraufnahme und Aufweitung des Schichtabstandes scheint in folgender Weise möglich.

Bis zu einem Gehalt von etwa 10% Wasser bez. auf Trockensubstanz erfolgt die Aufnahme von Wasser relativ langsam, ebenso steigt in diesem Abschnitt der Schichtabstand nur sehr wenig, von 6,1 bis etwa 6,8 Å, an. Die Aufnahme von 11% Wasser entspricht aber wieder etwa 6 mmol Wasser/g TS, also etwa dem Gehalt an Hydroxylgruppen und gleichzeitig der Höchstmenge in mmol an Dioxan, das eingelagert werden kann. Die geringe Aufweitung des Schichtabstandes deutet darauf hin, daß dieses Wasser in kleinem Abstand verhältnismäßig fest an den Schichtebenen angelagert wird. Vielleicht lagert sich dieses Wasser vornehmlich in die Lücken zwischen den über die Ebene des gebundenen Sauerstoffs herausragenden OH-Gruppen ein. Die weitere Wasseraufnahme und Aufweitung des Schichtabstandes erfolgt dann rascher, und zwar sind bei etwa $p\,H_2O = 16{,}7$ mm Hg etwa 36% Wasser bez. auf TS eingelagert, bei gleichzeitiger Aufweitung des Schichtabstandes auf 9,4 Å. Diese Aufweitung würde also etwa der Einlagerung einer vollständigen Wasserschicht von etwa 3 Å Dicke zwischen jeder G.O.-Schicht entsprechen. Darauf würde auch das Auftreten der (002)-Interferenz mit größter Intensität in der Nähe dieses Schichtabstandes hindeuten. Die weitere Wasseraufnahme und Aufweitung des Abstandes erfolgt dann außerordentlich rasch bis zu etwa 11 Å und 51% H_2O bez. auf TS, bzw. im alkalischen Medium bis zur Aufteilung der G.O.-Kristalle in einzelne Schichtebenen unter Ausbildung von kolloiden Lösungen. Sicherlich erfolgt allerdings, worauf auch schon die unscharfen Knickpunkte hindeuten, nicht eine Ausbildung ungestörter ebener Wasserschichten geordneter Struktur, sondern es muß angenommen werden, daß die Anordnung der H_2O-Moleküle durch Wärmeschwingung und Diffusion stark gestört wird.

Durch Untersuchung der Quellung von G.O.-Filmen in Wasser und anderen Quellungsmittel soll weiterhin versucht werden, die Vorgänge bei der Quellung des G.O., insbesondere im Hinblick auf die von Hofmann und Hausdorf [36] für die Quellung des Montmorillonits entwickelten Vorstellungen zu untersuchen.

Zusammenfassung.

Eine größere Anzahl verschiedener G.O. wurde dargestellt und analysiert. Durch Methylierung und Acetylierung wurde die Menge an sauren Gruppen ermittelt. Durch besondere Trocknungs-

methoden wurde in einem Fall auch bei der Verbrennung ein H-Gehalt gefunden, der dem durch Substitution ermittelten Gehalt an sauren Gruppen nahekommt, während in allen anderen Fällen die Wasserabgabe bei der Verbrennung immer noch etwas über dem sich durch die Substitution ergebenden H-Gehalt bleibt. In keinem Fall spricht die analytische Untersuchung für eine einheitliche stöchiometrische Zusammensetzung des G.O.

Für die Struktur der G.O.-Schichtebene (des G.O.-Moleküls) wird vorgeschlagen, daß die Kohlenstoffschichtebene im G.O. wegen ihres hydroaromatischen Charakters gewellt vorliegt. Dies macht metaständige Bindung der O-Atome unter Ausbildung von Viererringen wahrscheinlich. Daneben sind an den Schichtebenen OH-Gruppen gebunden. Intensitätsberechnungen an G.O. und Einlagerungsprodukte von Dioxan in G.O. deuten ebenfalls auf diese vorgeschlagene Struktur hin. Die Schichtebenen liegen im G.O.-Kristall gegenseitig ungeordnet in durchschnittlich gleichem Abstand übereinander, wie sich aus der Kreuzgitterstruktur der (hk 0)-Interferenzen und dem Fehlen von (hkl)-Interferenzen ergibt.

Das Vorliegen äthylenoxydartiger oder peroxydartiger Bindung, wie bisher vorgeschlagen wurde, erscheint aus chemischen Gründen unwahrscheinlich, ebenso wie auch die Intensitätsberechnung keine Stütze dafür bietet. Das Verhältnis von C:O-Atomen im G.O. schwankt in weiten Grenzen, zwischen etwa 6:1 und 6:2,5, während das Verhältnis von C-Atomen zu OH-Gruppen meistens etwa 6:1 beträgt.

Für die bisher unter den Namen Graphitoxyd und Graphitsäure bekannte Verbindung soll der Name Graphitoxyhydroxyd, nach einem schon von Hofmann und König [11] gemachten Vorschlag, gewählt werden.

Die Quellung des G.O. erfolgt entgegen den bisher gemachten Annahmen gerade in dem dipolfreien Dioxan besonders stark, und zwar wird eine Höchstmenge an Dioxan eingelagert, die etwa der Menge der vorhandenen Hydroxylgruppen entspricht. Die Abstände der G.O.-Schichten von den Dioxanschichten (die Quellung mit Dioxan erfolgt einwandfrei diskontinuierlich) würden die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zulassen.

Die Dampfdruckkurve der Quellung über Wasserdampf und die dabei jeweils erfolgende Aufweitung des Schichtabstandes

deuten darauf hin, daß auch die Quellung mit Wasser nicht völlig kontinuierlich erfolgt, wie bisher angenommen wurde.

*

Ich bin Herrn Professor Dr. U. Hofmann für wertvolle Beratung bei der Durchführung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Literatur.

[1] B. C. Brodie, Liebigs Ann. **114**, 6 (1860).
[2] U. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 435 (1928); U. Hofmann und A. Frenzel, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1248 (1930); Z. Elch. **37**, 613 (1931); Koll. Z. **58**, 8 (1932); **61**, 297 (1932); **68**, 149 (1934); **69**, 351 (1934); U. Hofmann, A. Frenzel und E. Csalan, Liebigs Ann. **510**, 1 (1934); U. Hofmann und E. König, Z. f. anorg. allg. Ch. **234**, 311 (1937); U. Hofmann und R. Holst, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 754 (1939); zusammenfassend bei U. Hofmann, Erg. exakt. Naturw. **18**, 229 (1939).
[3] H. Thiele, Z. f. anorg. allg. Ch. **190**, 145 (1930); Koll. Z. **56**, 130 (1931); Koll. Z. **80**, 1 (1937); Trans. Faraday Soc. **34**, 1033 (1938).
[4] H. Pallmann, Koll. Z. **101**, 72 (1942).
[5] H. Hamdi, Koll. Beih. **54**, 554 (1943).
[6] R. Jodl, Bodenkunde und Pflanzenernährung **34** (**79**), 170 (1934).
[7] L. Staudenmayer, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 1481 (1899).
[8] U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm, Z. Kristall. Abt. A, **86**, 340 (1933).
[9] A. E. Balfour, H. L. Riley und R. M. Robinson, J. chem. Soc. (London), 456 (1936).
[10] G. Ruess, Koll. Z. **110**, 17 (1945).
[11] U. Hofmann und E. König l. c.
[12] Zuletzt U. Hofmann, Koll. Z. **104**, 112 (1943).
[13] U. Hofmann und R. Holst l. c.
[14] F. Vieböck, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2818 (1930).
[15] R. Kuhn und H. Roth, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1274 (1933).
[16] L. Ebert, Ang. Chemie **47**, 305 (1934).
[17] H. Vollmar, Z. Elch. **50**, 150 (1944).
[18] Hullet und Nelson, Transact. Amer. elektroch. Soc. **37**, 103 (1920).
[19] A. H. Carter, L. de V. Moulds und H. L. Riley, J. chem. Soc. (London), 1305 (1937).
[20] O. Ruff und O. Brettschneider, Z. anorg. u. allg. Ch. **217**, 1 (1934).
[21] W. Rüdorff, Wr. Chem. Ztg. **47**, 172 (1944).
[22] H. Mark und F. Schoßberger, Erg. exakt. Naturw. **16**, 232 (1937).
[23] U. Hofmann, A. Frenzel und E. Csalan l. c.
[24] U. Hofmann und D. Wilm, Z. Elch. **42**, 504 (1936).
[25] M. v. Laue, Z. Kryst. u. Min. **82**, 127 (1932).

[26] K. Lonsdale, Proc. Roy. Soc., A, **123**, 194 (1929).
[27] James und Brindley, Phil. Mag. **12**, 104 (1931).
[28] K. W. F. Kohlrausch und W. Stockmair, Z. phys. Ch., B, **31**, 382 (1936); Bishambar Dayal Satsena, Proc. Ind. Ac. Soc., A, **12**, 321 (1940).
[29] L. E. Sutton und L. O. Brockway, J. am. Soc. **57**, 473 (1935).
[30] J. Boeseken, F. Fellegen und P. Cohen-Henriquez, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **54**, 733 (1935).
[31] W. H. Zachariasen, J. chem. Physics **3**, 158 (1935).
[32] J. D. Bernal und R. Fowler, J. chem. Physics **1**, 515 (1933).
[33] J. Morgan und B. E. Warren, J. chem. Physics **6**, 166 (1938).
[34] St. B. Hendricks und M. E. Jefferson, Americ. Mineralogist **23**, 863 (1938).
[35] W. F. Bradley, R. E. Grim und G. L. Clark, Z. Krystallogr., A, **97**, 216 (1937).
[36] U. Hofmann und A. Hausdorf, Z. Krystallogr., A, **104**, 265 (1942).

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Universitätsplatz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Pd. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

lichen Klasse der Österreichischen Akademie der Wissenschaften", der unmittelbar nach jeder Sitzung erscheint (in Kommission beim Springer-Verlag, Wien I). Die Sitzungstage des laufenden Jahres sind auf dem Umschlag der Monatshefte abgedruckt. Für die während der Ferien einlaufenden Manuskripte ist die Vorsorge getroffen (Beschluß der Klasse vom 21. November 1946), daß sie von einem Mitglied der Kommission geprüft und in Druck gegeben werden, während die Vorlage in der ersten folgenden Klassensitzung nachträglich erfolgen kann, so daß in der Drucklegung geeigneter Manuskripte eine Verzögerung nicht eintritt.

6. Die Drucklegung erfolgt grundsätzlich in der Reihenfolge des Einlaufs, sofern die Korrekturen pünktlich erledigt werden.

7. Kurze Mitteilungen (Umfang bis zu 2 Druckseiten der Monatshefte), deren Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, können außerhalb der normalen Reihenfolge in das gerade im Druck befindliche Heft eingereiht werden. Für Einsendung, Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziffer 5.

8. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes durch die Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

9. Die Verfasser erhalten vom Verlag eine Fahnenkorrektur. Mit den korrigierten Fahnen ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden, das bei der Akademie der Wissenschaften in Wien verwahrt wird. Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden.

10. Die Verfasser erhalten von ihrer Arbeit 75 Sonderdrucke unentgeltlich und können bis zu 125 Exemplare gegen angemessene Entschädigung vom Verlag beziehen, wenn diese bei Rücksendung der Fahnenkorrektur bestellt werden. Die Kosten hierfür sind im eigenen Interesse vorher beim Verlag zu erfragen.

11. Für die Sicherung oder Veröffentlichung solcher wissenschaftlicher Arbeiten, die für die „Monatshefte" aus äußeren Gründen nicht in Frage kommen, stehen noch folgende Einrichtungen der Akademie zur Verfügung:

a) Zur Sicherung von Prioritätsrechten nimmt die Akademie versiegelte Schreiben zwecks befristeter oder unbefristeter Hinterlegung entgegen.

b) Umfangreiche Arbeiten, auch solche von zusammenfassendem Charakter, Monographien o. ä. können der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse zur Veröffentlichung im Rahmen der hierfür vorgesehenen „Denkschriften der Österreichischen Akademie der Wissenschaften" vorgelegt werden. Diese Beiträge werden in Zukunft gesondert betitelt, gebunden und einzeln käuflich herausgegeben werden.

12. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Mache, H. Über das Mischungsverhältnis, bei dem ein Propan-Luftgemisch durch den elektrischen Funken am besten gezündet wird.. 287

Späth, E., R. Lorenz und E. Freund. Über die dimeren Crotonaldehyde. 297

Kratky, O. Die Struktur amorpher Festkörper..... 311

Hoffmann-Ostenhof, O. und E. Biach. Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica. II..... 319

Kratky, O. Die Abhängigkeit der Röntgen-Kleinwinkelstreuung von Größe und Form der kolloiden Teilchen in verdünnten Systemen 325

Brandstätter, Maria. Isopolymorphie bei 1,2,4-Chlor- und 1,2,4-Brom-dinitrobenzol 350

Bretschneider, H. Über die Acetylierung von Adrenalin 355

Bretschneider, H. Über die partielle Acylierung der Hydroxylgruppe(n) von nicht tertiären Oxyphenyl-äthylamin-Derivaten 368

Ruess, G. Über das Graphitoxyhydroxyd (Graphitoxyd) 381

ED IN STACKS

Soeben ist erschienen:

F. Pregl

Quantitative Organische Mikroanalyse

Fünfte Auflage

nach dem gegenwärtigen Stand der Forschung und Praxis bearbeitet

von

Dr. G. Roth

Landwirtschaftliche Versuchsstation Limburgerhof (Rheinpfalz)
der I. G.-Werke: Badische Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen

Mit 80 Textabbildungen, XI, 317 Seiten, 1947

Gebunden: Inlandspreis S 40.—; Auslandspreis Schw. Fr. 32.—

Dieses nunmehr in 5. Auflage erscheinende Standardwerk der Quantitativen Organischen Mikroanalyse unterrichtet über den modernen Stand der für wissenschaftliche wie industrielle Forschung und Untersuchung gleich wichtigen und unentbehrlichen Methoden. Es bietet eine Auslese jener Verfahren, die kritischer Prüfung standgehalten haben, in ausführlicher Beschreibung, sowie zahlreiche Hinweise für spezielle Aufgaben der mikroanalytischen Technik. Somit ist einerseits die Preglsche Tradition gewahrt, dem Lernenden ein Hilfsbuch zu geben, mit dem er sich selbständig in die Materie einarbeiten kann, andererseits wird aber auch der erfahrene Analytiker immer wieder darauf zurückgreifen, sei es, um sich die zweckdienlichsten Hilfsmittel dieser Wissenschaft zu sichern.

Mikrochemie

vereinigt mit

Mikrochimica Acta

Schriftleitung:

Prof. Dr. **A. A. Benedetti-Pichler**-New York, Prof. Dr. **M. K. Zacherl**-Wien

Die „Michrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta" nimmt nach zweijähriger Pause, das letzte Heft erschien am 29. September 1944, ihr Erscheinen wieder auf. Sie gelangt in Zukunft zwanglos nach Maßgabe des einlaufenden Materials in einzeln berechneten Heften, die zu Bänden von etwa 300 bis 400 Seiten vereinigt werden, zur Ausgabe. Der Preis jedes Heftes richtet sich nach seinem Umfang und nach den entstandenen Herstellungskosten.

Vor kurzem ist erschienen:

Band XXXIII, Erstes Heft

Abgeschlossen am 24. Oktober 1946

Mit 10 Textabbildungen, 103 Seiten

Im Inland S 18.80; im Ausland Schw. Fr. 16.—

Inhaltsverzeichnis: Shead, A. C. and Bailey, Ph. S.: Microidentification of Cupric and Perchlorate Ions as Cupric Pyridine Perchlorate. — Kofler, Adelheid: Über die Polymorphie des Veronals. — Hurka, W.: Über die Bestimmung und die Höhe des Blutammoniaks. — Kofler, L. und Brandstätter, Maria: Molekulargewichtsbestimmung unter dem Mikroskop. — Brandstätter, Maria: Zur Polymorphie der Pikrinsäure. — Almeida, A. G. de: Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution organischer Verbindungen. — Leithe, W.: Zur jodometrischen Sauerstoffbestimmung in Gasen. — Leithe, W.: Zur Bestimmung von Bleitetraäthyl in Kraftstoffen. — Leithe, W.: Ein oxydimetrisches Schnellverfahren zur Nitratbestimmung. — Wiesenberger, E.: Die Mikroanalytische Bestimmung von C-Methyl- und Acetylgruppen. — Kofler, L. und Lennartz, H. J.: Zur Indentifizierung von Alkaloiden.

SPRINGER-VERLAG IN WIEN

Printed in Austria